

THÈSES

Présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le grade de Docteur d'Etat ès-Sciences Physiques

par

Jean François MAY

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

Attaché de Recherche au C. N. R. S.

Première Thèse

PROPRIETES ELECTRIQUES du POLYSULFINIMIDE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 21 Avril 1967 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE Président

G. VALLET
J. PARROD
A. GUYOT

} Examineurs

EDITIONS DE L'A. G. E. L.

20, Rue François-Garcin - LYON (3°)

1967

THÈSES

Présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
pour obtenir

le grade de Docteur d'Etat ès-Sciences Physiques

par

Jean François MAY

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

Attaché de Recherche au C. N. R. S.

Première Thèse

PROPRIETES ELECTRIQUES du POLYSULFINIMIDE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 21 Avril 1967 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE Président

G. VALLET	}	Examineurs
J. PARROD		
A. GUYOT		

EDITIONS DE L'A. G. E. L.

20, Rue François-Garcin - LYON (3^e)

1967

Doyens Honoraires

MM.LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs Honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean.

DOYEN

M. BRACONNIER

ASSESSEURS

MM.MESNARD, BOIDIN

PROFESSEURS

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique

MM. DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique
LEGAY	Biologie animale
LAFORGUE	Physique
GERMAIN	Chimie
CHENEVOY	Géologie appliquée
N....	Chimie organique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

	FERON	Mathématiques
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
Mlle	MAITROT	Physique
	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique C. S. U.
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C. S. U.
Mlle	GAUTHERON	Chimie biologique
	DESCOTES	Chimie organique
	ERBEIA	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
	LEMOIGNE	Botanique
	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des fluides
	MICHEL Georges	Biochimie

MAITRES DE CONFERENCES

MM. PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
LEBRETON	Biologie végétale



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552601_0004

MM.	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique-Electricité
	SCHMITT	Physique C. P. E. M.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mle	CALAIS	Mathématiques
	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale
	AUBIN	Analyse numérique
	BUCHWALTER	Mathématiques
	BOUZON	Mathématiques C. S. U.
	COSNIER	Psychophysiologie
Mle	LAMOURE	Biologie végétale
MM.	PORTHAULT	Chimie C. S. U.
	VALLET	Chimie macromoléculaire
	HAUGAZEAU	Analyse numérique
	ENAY	Géologie
	BERTHET	Biologie végétale C. P. E. M.
	BRUN	Biologie animale
	DELMAU	Physique
	EL BAZ	Physique-Electricité
	FONTANGES	Physiologie
	HUET	Chimie C. P. E. M.

MAITRE DE CONFERENCES ADJOINT

M. PIERRON Chimie

CONSEILLER ADMINISTRATIF

M. BURNET

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX

A Monsieur le Professeur M. PRETTRE

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherche sur la Catalyse

En témoignage de mon profond respect
et de ma très vive gratitude .

A Monsieur G. VALLET

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de LYON

En témoignage de ma respectueuse
reconnaissance .

A MON PERE ET A MA MERE

En témoignage de mon amour filial
et de ma reconnaissance .

A MA SOEUR ,

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

En témoignage de mon affection .

AVANT - PROPOS

Le travail que nous exposons dans ce mémoire a été effectué de 1963 à 1967 au laboratoire de Chimie Macromoléculaire de la Faculté des Sciences de LYON.

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur M. PRETTRE notre profonde et respectueuse reconnaissance pour la sollicitude avec laquelle il nous a accueilli et conseillé et pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant notre jury.

Pendant la durée de ce travail, Monsieur G. VALLET a assuré notre formation tant scientifique qu'humaine et nous a guidé au cours de nos recherches en nous faisant bénéficier de sa très grande expérience et de ses pertinentes suggestions. Nous ne saurons assez lui dire notre respectueuse et sincère gratitude et lui exprimer notre profonde reconnaissance pour les responsabilités qu'il a bien voulu nous confier dans son laboratoire.

Nous adressons nos très vifs remerciements à Monsieur le Professeur J. PARROD pour nous avoir parrainé auprès du Centre National de la Recherche Scientifique pendant ces quatre années et pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre jury.

Nous remercions également Monsieur A. GUYOT, Maître de recherches au C.N.R.S. d'avoir bien voulu accepter de nous juger;

Enfin que nos camarades de laboratoire soient assurés de notre sincère amitié, nos remerciements vont particulièrement à Messieurs P. BERTICAT et C. SMADJA qui ont su rendre si sympathique l'équipe que nous avons formée dès la création du laboratoire et pour les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble.

INTRODUCTION

C'est à partir de 1950 qu'un vif intérêt s'est manifesté à l'égard des polymères à "propriétés électroniques spéciales". Les travaux effectués ont été centrés sur des classes bien limitées de polymères, les auteurs s'étant surtout attachés à créer des électrons délocalisés dans la chaîne macromoléculaire soit par accumulation de doubles liaisons conjuguées linéaires ou cycliques (1 à 8) soit par la présence de nombreux hétéroatomes (6)(9)(10) ou de cycles contenant des atomes de métal (11)(12). Les produits ainsi obtenus présentent une faible conductivité que l'on a essayé d'augmenter en favorisant le passage d'électrons d'une chaîne à une autre par divers artifices.

Parallèlement l'attention s'est portée sur les propriétés électroniques des macromolécules biologiques dont certains caractères spécifiques pourraient être expliqués à partir de ces propriétés (13 à 20). Malheureusement ces macromolécules sont souvent difficiles à obtenir pures et sont d'une structure trop complexe pour que les résultats expérimentaux puissent guider une approche théorique de leur comportement.

Nous avons donc essayé de préparer un polymère qui puisse servir de modèle grossier à une classe relativement simple de macromolécules biologiques à savoir les protéines. Notre choix s'est fixé sur le polysulfonimide $(\text{SONH})_n$ qui présente une certaine analogie avec l'enchaînement théorique $(\text{CONH})_n$ servant de modèle pour l'étude structurale des polypeptides.

La polymérisation du sulfonimide a été signalée par P. W. SCHENK (21). A notre connaissance, l'étude complète de la polymérisation et des polymères obtenus, en particulier du point de vue des propriétés électriques n'a pas été abordée.

De ce fait, notre travail comporte donc deux parties. La première est une étude succincte du polysulfonimide du point de vue préparation, caractérisation et propriétés physiques. Elle nous a permis d'obtenir des polymères bien caractérisés et de masse moléculaire reproductible en vue de la détermination de leurs propriétés électriques. La deuxième, qui est la partie essentielle de notre travail, est l'étude du comportement électrique du polymère dans différentes conditions. Après avoir montré que le polysulfonimide est un semi-conducteur de type ionique et prouvé que les ions de conduction sont les protons, nous essaierons de définir un mécanisme possible de conduction permettant de relier la structure du polymère à son comportement électrique .

PREMIERE PARTIE

ETUDE GENERALE DU POLYMER

CHAPITRE I

PREPARATION DU POLYSULFINIMIDE

I - OBTENTION DU MONOMERE : SULFINIMIDE

Le sulfinimide SONH a été préparé et étudié par différents auteurs. Trois méthodes d'obtention sont décrites dans la littérature.

1) P. W. SCHENK (21) l'obtient par réaction stoechiométrique de l'ammoniac et du chlorure de thionyle en phase gazeuse.

L'équation de la réaction peut s'écrire :



Le sulfinimide ainsi formé est un gaz incolore de point de solidification -85°C . Par piégeage à la température de l'azote liquide puis réchauffement, il se polymérise dès -60°C en un solide jaune.

2) M. BECKE GOEHRING, R. SCHWARZ et W. SPIESS (22) l'obtiennent par action du chlorure de thionyle sur l'ammoniac en solution dans du chloroforme contenant de la chaux pulvérisée en suspension.

La réaction peut s'écrire :



Par cette méthode on obtient une forme tautomère de la précédente, c'est un solide rouge de formule $\text{H}-\overline{\text{O}}-\underline{\text{S}}=\underline{\text{N}}$

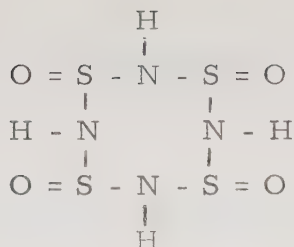
M. GOEHRING et J. MESSNER (23) l'obtiennent par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'imidodisulfinamide $\text{NH}(\text{SONH}_2)_2$. Pour éviter une polymérisation, ils opèrent par chauffage rapide à 60°C .

3) Enfin une forme tétramère a été obtenue par E. FLUCK et M. BECKE GOEHRING (24) par oxydation à l'air vers $110-120^\circ \text{C}$ du tétrahydrosulfure d'azote $\text{S}_4(\text{NH})_4$.

L'équation de la réaction s'écrit :

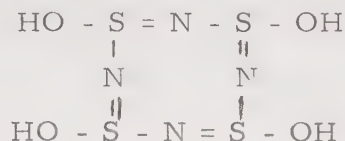


Ces auteurs attribuent au tétramère la formule développée suivante :



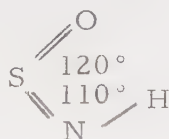
C'est un solide orangé rouge sublimable, stable pendant quelques jours, qui se polymérise ensuite.

Il est à remarquer que la couleur du tétramère pourrait laisser supposer, compte tenu des résultats précédents concernant la tautomérie du sulfinimide, la formule développée suivante :



La structure du gaz SONH a été donnée par H. RICHERT (25) à partir de son spectre infra-rouge. C'est une molécule plane. La valeur de l'angle O-S-N est d'environ 120° , celle de l'angle S-N-H d'environ 110° .

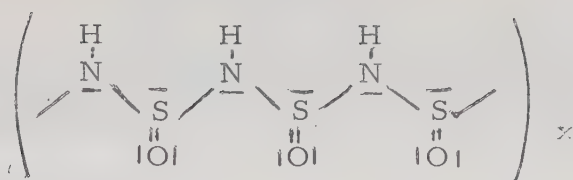
On peut donc l'écrire :



II - OBTENTION DU POLYMERE : POLYSULFINIMIDE

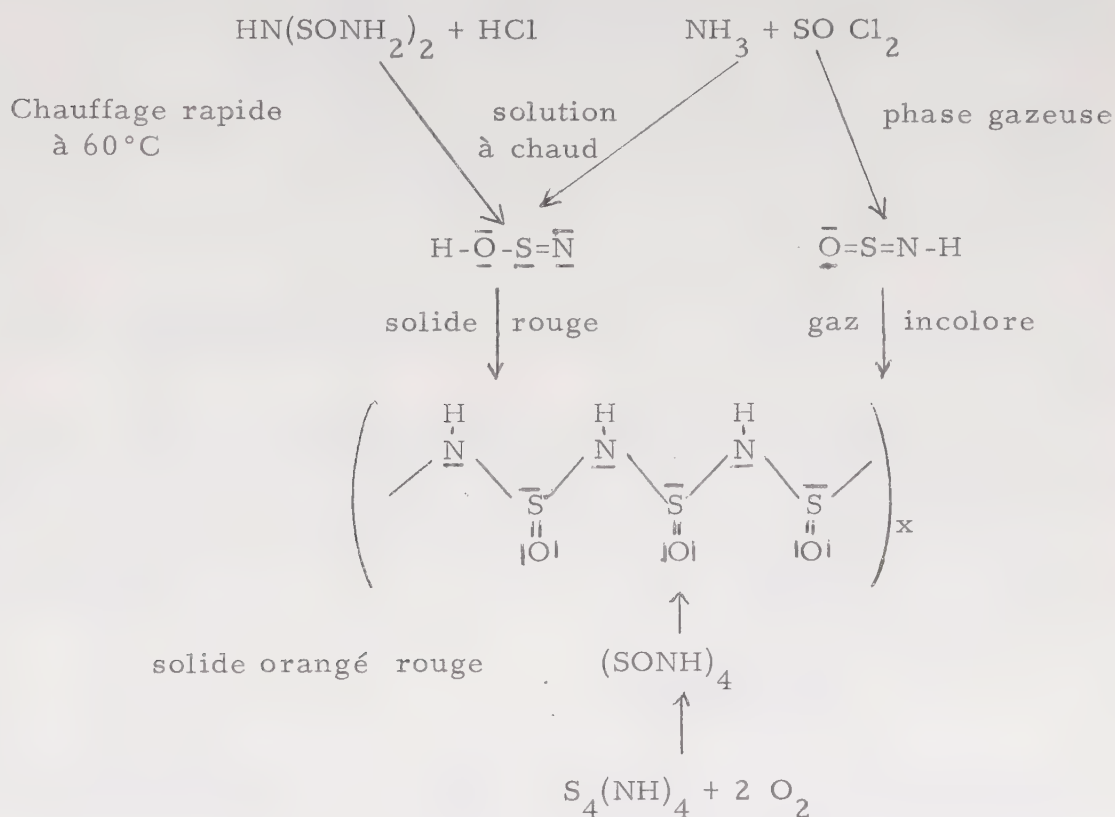
Les auteurs cités précédemment signalent tous la polymérisation du sulfinimide sous les deux formes tautomères et au tétramère en un même polymère.

M. BECKE GOEHRING, R. SCHWARZ et W. SPIESS (22) lui attribuent la formule :



P. W. SCHENK signale également qu'il est insoluble dans la plupart des solvants et qu'il se dépolymérise par chauffage sous vide vers 80°C (21). Le gaz recueilli à la température de l'azote liquide donne à nouveau le polymère par réchauffement jusqu'à la température ambiante.

Nous avons résumé dans le tableau suivant les différents modes d'obtention de polysulfonimide.



Parmi ces trois méthodes de préparation il nous a semblé que celle indiquée par P. W. SCHENK (21) était la plus simple et la plus rationnelle. En effet, les réactifs étant gazeux il est facile de réaliser la réaction stoechiométrique et ainsi d'obtenir un polymère d'une pureté supérieure. Le polymère préparé par les deux autres méthodes dans lesquelles il est obtenu mélangé avec un excès de réactifs qu'il est difficile de séparer.

D'autre part, cette méthode permet de préparer le monomère puis, immédiatement après, le polymère dans le même appareil sans avoir à le transférer et le manipuler comme dans les autres méthodes.

Nous avons donc utilisé cette méthode de préparation en lui apportant quelques variantes.

1)- Description de l'appareillage (voir figure I)

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'appareillage a été conçu de façon à polymériser le monomère aussitôt après sa préparation. L'appareil comprend donc deux parties : la première permettant de préparer le monomère (à droite sur la figure) et la deuxième comprenant essentiellement des pièges pouvant être refroidis à l'azote liquide et dans lesquels on effectue la réaction de polymérisation (à gauche sur la figure).

La première partie est constituée essentiellement par un réacteur ayant la forme d'un tube en T. Par deux branches du tube les réactifs arrivent en quantité stoechiométrique grâce aux débitmètres à capillaire D_1 et D_2 préalablement étalonnés. La réaction étant très exothermique, il a été prévu deux tubes de sécurité à mercure S_1 et S_2 en cas d'incident.

La quantité d'ammoniac anhydre utilisé est exactement connue par le volume du ballon B_2 se trouvant sous la pression lue sur le manomètre au mercure M_2 .

La réaction a lieu dans le réacteur T, le chlorure d'ammonium solide se dépose sur les parois alors que le gaz sulfinimide est entraîné le plus loin possible de la zone réactionnelle pour éviter qu'il n'entraîne du chlorure d'ammonium, le sulfinimide est ensuite envoyé dans les pièges P_2 et P_3 . Le polymère est obtenu par réchauffement progressif du monomère contenu dans les pièges.

2)- Fonctionnement

Le chlorure de thionyle est placé dans l'ampoule A. On entoure cette ampoule par un vase Dewar contenant de la carboglace. On attend environ une demi-heure pour laisser refroidir le chlorure de thionyle et on fait alors le vide dans tout l'appareil à l'aide d'une pompe à palette.

Quand le vide est établi, on ferme le robinet $r1$ et on ouvre le robinet à 3 voies R' pour mettre l'appareil en communication avec la bouteille d'ammoniac. On laisse partir un peu d'ammoniac (la pompe à palette étant toujours en fonctionnement). On ferme alors le robinet $r2$ et on envoie de l'ammoniac dans le ballon B_2 . La réaction de l'ammoniac sur le chlorure de thionyle étant exothermique, l'ammoniac est refroidie

pendant son passage dans le réfrigérant R plongé dans un mélange glace et eau. On ferme alors les robinets R' et R₃ et on arrête la pompe à palette. La pression régnant à l'intérieur de l'appareil mesurée avec un vacustat est de 0,05 torr, environ. On remplit alors d'azote liquide les vases Dewar entourant les pièges P₂ et P₃.

On ouvre ensuite le robinet r1 et on enlève le vase Dewar entourant l'ampoule A tout en le laissant en dessous de l'ampoule pour ne pas réchauffer trop rapidement le chlorure de thionyle se trouvant dans A. On note alors une certaine déviation sur le débitmètre à l'α bromonaphtalène D₁ qui est due au passage du chlorure de thionyle. A ce moment on ouvre le robinet r2 de façon à avoir la même déviation sur le débitmètre à l'α bromonaphtalène D₂. En effet, les capillaires des débitmètres D₁ et D₂ ont été choisis et étalonnés de telle façon qu'une même déviation corresponde au passage d'une mole de chlorure de thionyle pour trois moles d'ammoniac. Comme le chlorure de thionyle se réchauffe de plus en plus dans l'ampoule A, son passage dans le débitmètre D₁ est de plus en plus important et la déviation lue est plus grande. Il faut donc au cours de la manipulation ouvrir progressivement le robinet r2 pour maintenir la composition stoechiométrique du mélange des réactifs.

La réaction se produit dans le réacteur T, un produit blanc que l'on a caractérisé comme étant du chlorure d'ammonium se dépose sur les parois du réacteur. On note un réchauffement considérable de celui-ci. Le sulfinimide qui est un gaz incolore est envoyé dans les pièges P₂ et P₃; on note une légère augmentation de la pression (quelques millimètres) sur le manomètre à mercure M₃. Il se dépose un produit orangé rouge au sommet des pièges qui est du sulfinimide condensé sous sa forme tétramère.

On ferme les robinets r1 et r2 lorsqu'il n'y a plus d'ammoniac dans le ballon B₂ que l'on remplit à nouveau d'une quantité connue d'ammoniac. Le chlorure de thionyle étant en excès dans l'ampoule A, il suffit d'ouvrir les robinets r1 et r2 et de maintenir la stoechiométrie pour préparer à nouveau le sulfinimide.

On peut répéter cette opération plusieurs fois jusqu'à avoir une quantité suffisante de monomère.

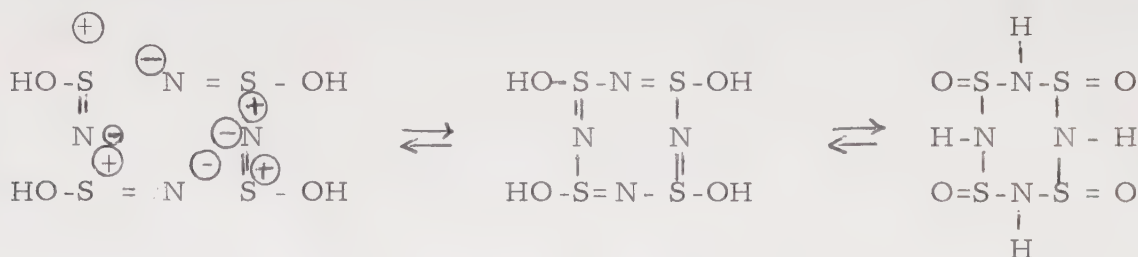
Quand la réaction est terminée, on isole la première partie de l'appareil en fermant le robinet RI puis on attend que la majeure partie de l'azote liquide contenu dans le vase Dewar entourant le piège P₂ soit évaporé, à ce moment on enlève ce vase Dewar avec précaution.

Dans le piège P₂ apparaît deux zones de couleur correspondant à des températures de plus en plus élevées en allant vers le sommet du piège. Le sommet du piège contient un solide orangé rouge et le fond un solide blanc. Par réchauffement, ce solide blanc fond en donnant un liquide rouge

qui semble se transformer en un solide rouge devenant très rapidement orangé rouge puis jaune : c'est le polymère. Le solide orangé rouge se trouvant au sommet du piège et qui est le tétramère, donne lui aussi le polymère jaune.

III - MECANISME DE POLYMERISATION

Nous avons fait l'hypothèse de polymérisation suivante : le gaz formé a pour formule $O = S = N - H$; par piégeage à la température de l'azote liquide il donne un solide blanc. Par réchauffement ce solide blanc fond en donnant un liquide rouge qui se transforme en un solide rouge d'existence très éphémère ; il peut s'agir d'une forme tautomère de formule $HO - S = \dot{N}$. Cette forme tautomère sous l'influence de la température peut se tétramériser en un solide rouge orangé. Le schéma de tétramérisation pourrait être le suivant :



Nous avons caractérisé le produit solide orangé rouge : c'est effectivement le tétramère. En effet, son spectre infra-rouge (fig. 2) est semblable à celui donné dans la littérature (24) pour $(SONH)_4$ obtenu à partir du tétrahydrosulfure d'azote et sa masse moléculaire obtenue par tonométrie dans le diméthylsulfoxyde est égale à 250 environ (masse moléculaire théorique: 252).

Sous l'influence de la température ce tétramère peu stable (cycle à huit sommets) peut s'ouvrir et se polymériser pour donner le polysulfinimide.

Nous avons remarqué que, de même que la température, l'intervention de radiations ultraviolettes influe sur la vitesse de polymérisation ou la masse moléculaire.

Nous avons montré cette influence d'une façon qualitative par une expérience très simple, effectuée à température ambiante. Nous avons mis le tétramère (produit orangé rouge) dans plusieurs nacelles de quartz. Une première nacelle est mise sous une lampe U. V. Une deuxième nacelle

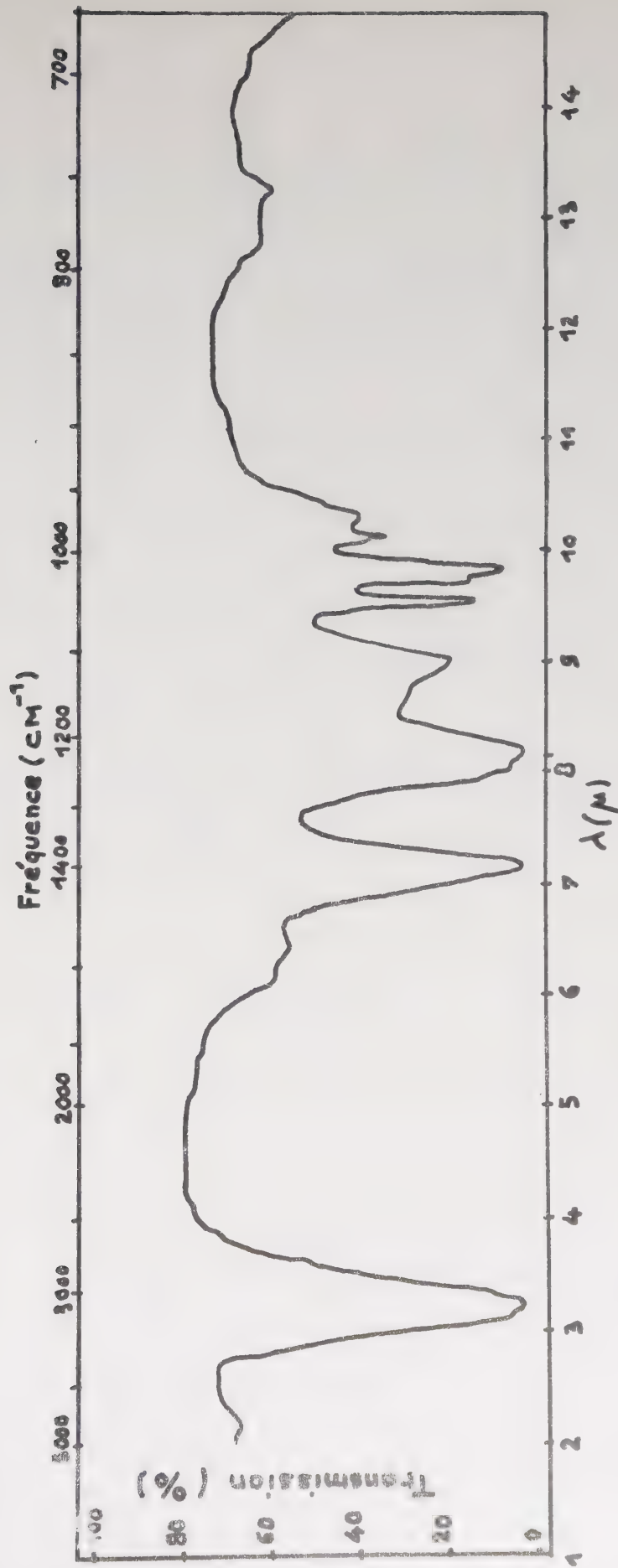


FIGURE 2 - Spectre I R du tétramère.

est laissée à la lumière du jour, enfin une troisième nacelle est placée à l'obscurité.

Après 3 heures nous avons regardé comment évoluait le produit orangé rouge contenu dans chaque nacelle. Sous radiations ultraviolettes le produit est devenu jaune : c'est le polymère. A la lumière du jour le produit est jaune orangé : c'est le polymère contenant encore du tétramère. A l'obscurité, le produit est resté rouge orangé : c'est le tétramère.

. Cette expérience montre donc que le tétramère placé sous radiations ultraviolettes s'est polymérisé plus rapidement.

D'autre part, pendant sa polymérisation à 80°C dans la cavité d'un spectrographe de résonance paramagnétique électronique, le tétramère ne donne pas de signal. Ceci ne nous permet pas d'affirmer que le mécanisme de polymérisation n'est pas radicalaire. En effet, la polymérisation ayant lieu à l'état solide, le nombre de radicaux et leur durée de vie peuvent être suffisamment faibles pour qu'ils ne soient pas décelables par cette technique. L'influence des radiations ultraviolettes laisse au contraire présumer un mécanisme de ce type.

Il est donc difficile de trancher entre une polymérisation de type ionique ou radicalaire. Il est probable que la formation du tétramère s'effectue selon un processus ionique et que sa polymérisation, qui se fait à l'état solide, soit radicalaire.

CHAPITRE II

CARACTERISATION DU POLYSULFINIMIDE

I - ANALYSE ELEMENTAIRE - SPECTROSCOPIE

La teneur en azote du polysulfinimide a été déterminée par azotométrie, on trouve une valeur moyenne de 22,7 %. La valeur théorique étant 22,2 %.

Le spectre infra-rouge (fig. 3) effectué en pastille de bromure de potassium montre une bande large de la fonction NH à $3\,150\text{ cm}^{-1}$ donc déplacée vers les fréquences plus basses, ce qui indique l'existence de liaisons hydrogène nombreuses entre les chaînes du polymère (26). La fonction sulfoxyde est caractérisée par une bande à $1\,230\text{ cm}^{-1}$ et $1\,015\text{ cm}^{-1}$.

La présence de deux petites bandes NH_2 ($3\,500\text{ cm}^{-1}$ et $1\,640\text{ cm}^{-1}$) laisse supposer une terminaison au moins à un bout de la chaîne par un groupement NH_2 .

II - DETERMINATION DE LA MASSE MOLECULAIRE

1) Tonométrie

a- Principe - Appareillage utilisé

- Principe

Dans le tonomètre à thermistances (27 à 32) MECHROLAB 301 A utilisé, une goutte de solution est suspendue à la perle d'une thermistance placée dans une chambre thermostatée saturée de vapeur de solvant. Comme la solution a une tension de vapeur plus basse, une condensation se produit sur elle et la goutte de solution est chauffée par la chaleur libérée par la condensation-dissolution de la vapeur du solvant. L'accroissement de température de la goutte de solution est limitée puisque sa tension de vapeur croît avec la température jusqu'à ce qu'elle égale celle du solvant, théoriquement il n'y a donc plus condensation au bout d'un temps infini.

Une combinaison de la loi de RAOULT et de l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON montre que l'accroissement de température dans le cas des solutions idéales est donné par :

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta H_v} x$$

où x est la fraction molaire du soluté et ΔH_v , la chaleur latente de vaporisation du solvant.

Dans le tonomètre à thermistances une seconde thermistance couverte d'une goutte de solvant est employée comme référence, elle sert à mesurer la température de l'enceinte ou plus exactement à déterminer la température de référence servant à mesurer la variation de température. Sa présence n'affecte en aucun cas le principe de base du mécanisme de l'expérience.

La résistance d'une thermistance varie selon une loi logarithmique avec la température mais comme on se place dans un domaine de variation de la résistance correspondant à 1 % environ de sa résistance totale, on peut écrire que ΔT est proportionnelle à ΔR .

Dans le cas des polymères, la loi de RAOULT est modifiée suivant l'équation de MAC MILLAN et MEYER (33)

$$\Delta T = A'c + B'c^2 + C'c^3 + \dots$$

c étant la concentration

A' , B' , C' les coefficients du viriel

avec $A' = K'/M$ M étant la masse moléculaire du soluté

Comme ΔR est proportionnelle à ΔT , il vient :

$$\Delta R = Ac + Bc^2 + Cc^3 + \dots$$

soit : $\Delta R/c = A + Bc + Cc^2 + \dots$

On a donc :

$$\left(\frac{\Delta R}{c} \right)_{c=0} = A = K'/M$$

Il suffit de tracer la courbe $\Delta R/c = f(c)$ et d'extrapoler à concentration nulle pour accéder à la masse moléculaire.

- Appareillage

Le tonomètre à thermistances MECHROLAB 301 A utilisé se compose de deux ensembles montés sur une base commune. Le premier est

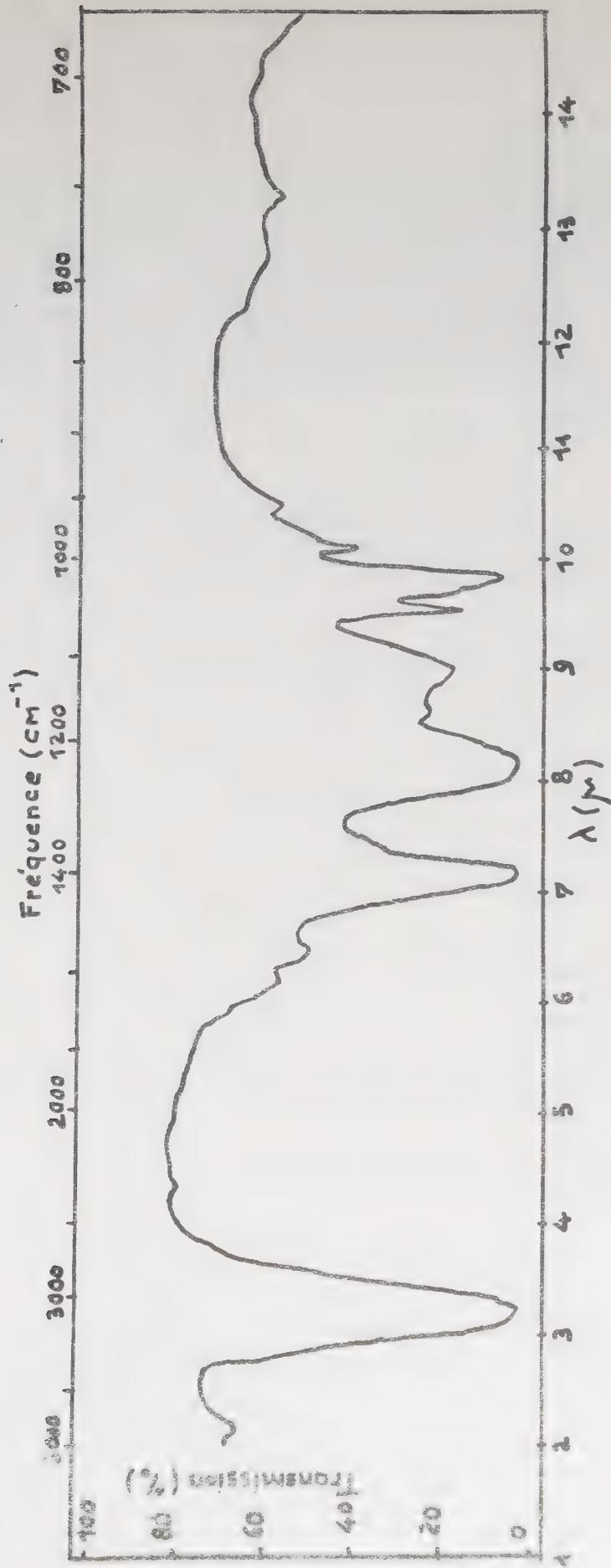


FIGURE 3 - Spectre I R du polysulfonimide sec.

formé de la chambre échantillon entourée de son bloc thermostaté, des ouvertures usinées avec précision permettent l'introduction dans la chambre des sondes à thermistance, de 6 ensembles de seringues et d'une fenêtre de visée. Une autre ouverture sert à l'insertion, dans le bloc thermique, de régulateurs à mercure interchangeables préalablement réglés à la température désirée. Le deuxième est un ensemble de contrôle constitué d'un pont de Wheatstone, d'un indicateur de zéro et d'un circuit de contrôle de chauffage.

b- Fonctionnement

On remplit les deux premières seringues de solvant et les quatre autres des solutions de concentrations $C/4$, $C/2$, $3C/4$ et C . La chambre échantillon a été saturée au préalable de vapeur de solvant à la température désirée pour l'expérience.

On met les seringues en place environ une à deux heures avant d'effectuer la mesure pour que solutions et solvant soient bien à la température voulue.

On laisse tomber une goutte de solvant sur chaque thermistance, on règle le rhéostat à décades (ou décastat) sur une valeur proche du zéro, on règle le bouton balance de façon à obtenir le zéro sur le microvoltmètre après deux minutes de mise en équilibre thermique. On procède à trois lectures successives en faisant varier le décastat de façon à obtenir le zéro sur le microvoltmètre après le même temps.

On procède alors à la mesure en opérant par concentration croissante en commençant par la solution $C/4$. On rince une thermistance avec la solution, on change la goutte de solvant sur l'autre thermistance. On cherche le zéro du microvoltmètre en faisant varier le décastat et on lit la valeur trouvée après deux minutes de mise en équilibre thermique. On fait trois lectures successives.

On opère de la même façon avec les solutions de concentrations croissantes $C/2$, $3C/4$ et C

c- Résultats obtenus

Le changement de température dû à l'abaissement de pression de vapeur est un effet spécifique, dépendant seulement du nombre de molécules dissout et indépendant de leurs caractéristiques chimiques, l'appareil peut donc être calibré avec une série de solutions d'un soluté connu.

- Etalonnage :

La substance étalon est le benzile de masse moléculaire 210 g.
Les mesures sont effectuées dans le diméthylsulfoxyde à 65°C.
Les concentrations sont exprimées en mole/litre.

On prend $C = 95,3 \cdot 10^{-3}$ mole/litre.

Les résistances lues sur le décastat sont exprimées en ohms.

Nous obtenons le tableau suivant :

Concentration	C/4	C/2	3C/4	C
R solution	3,5	5,56	7,48	7,3
R solvant	I	I	I	I
ΔR	2,5	4,56	6,48	6,3
$\Delta R/C$	105	96	91	66

On trace la courbe $\Delta R/C = f(C)$ (Fig. 4) et on extrapole à concentration nulle. La valeur de $(\Delta R/C)_{C=0}$ est égale à la valeur de K car les concentrations sont exprimées en mole par litre. On a donc $K = 125$.

- Mesure

Pour le polysulfonimide nous obtenons les résultats ci-après.
Les concentrations sont exprimées en g/l avec $C = 1,21$ g/l

Valeur des résistances pour le polysulfonimide

Concentration	C/4	C/2	3C/4	C
R solution	0,99	1,48	2,55	3,45
R solvant	0,71	0,71	0,71	0,71
ΔR	0,28	0,77	1,84	2,74
$\Delta R/C$	0,23	0,32	0,51	0,57

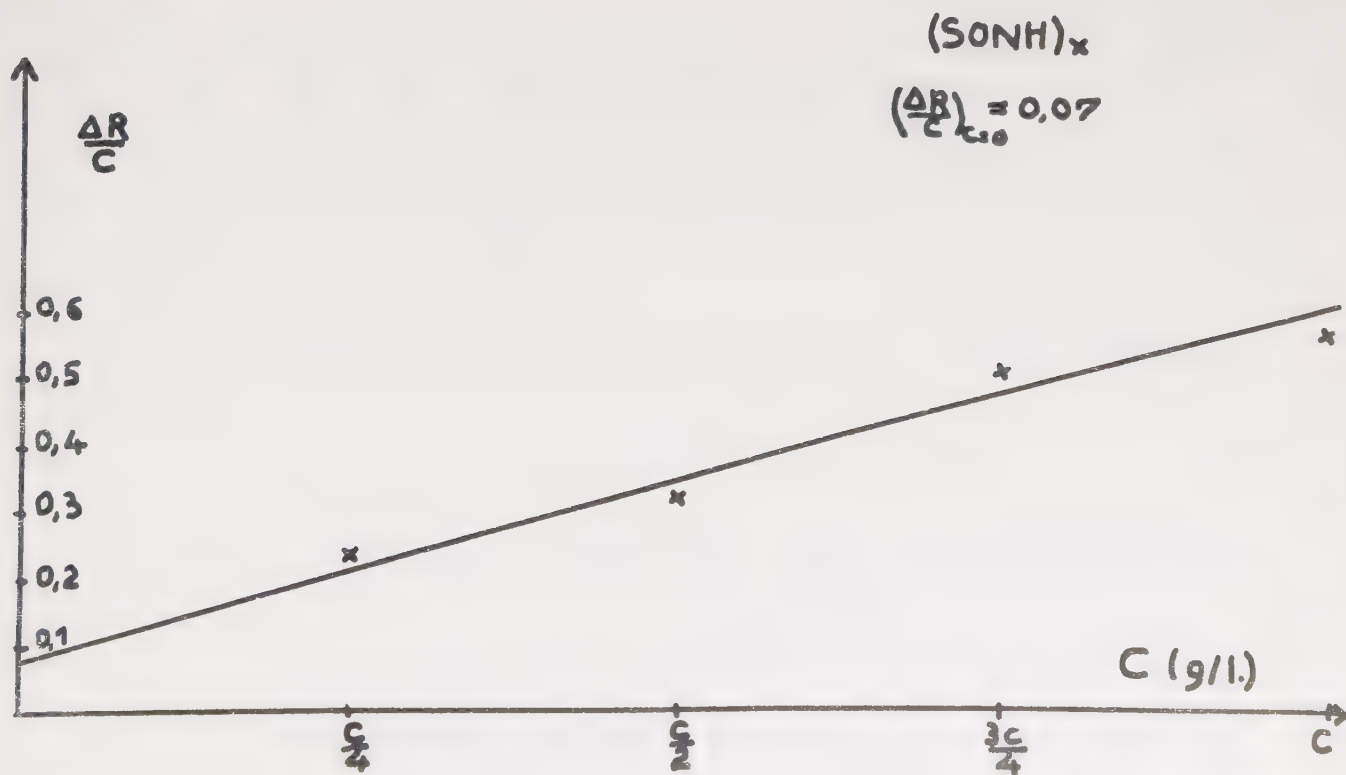
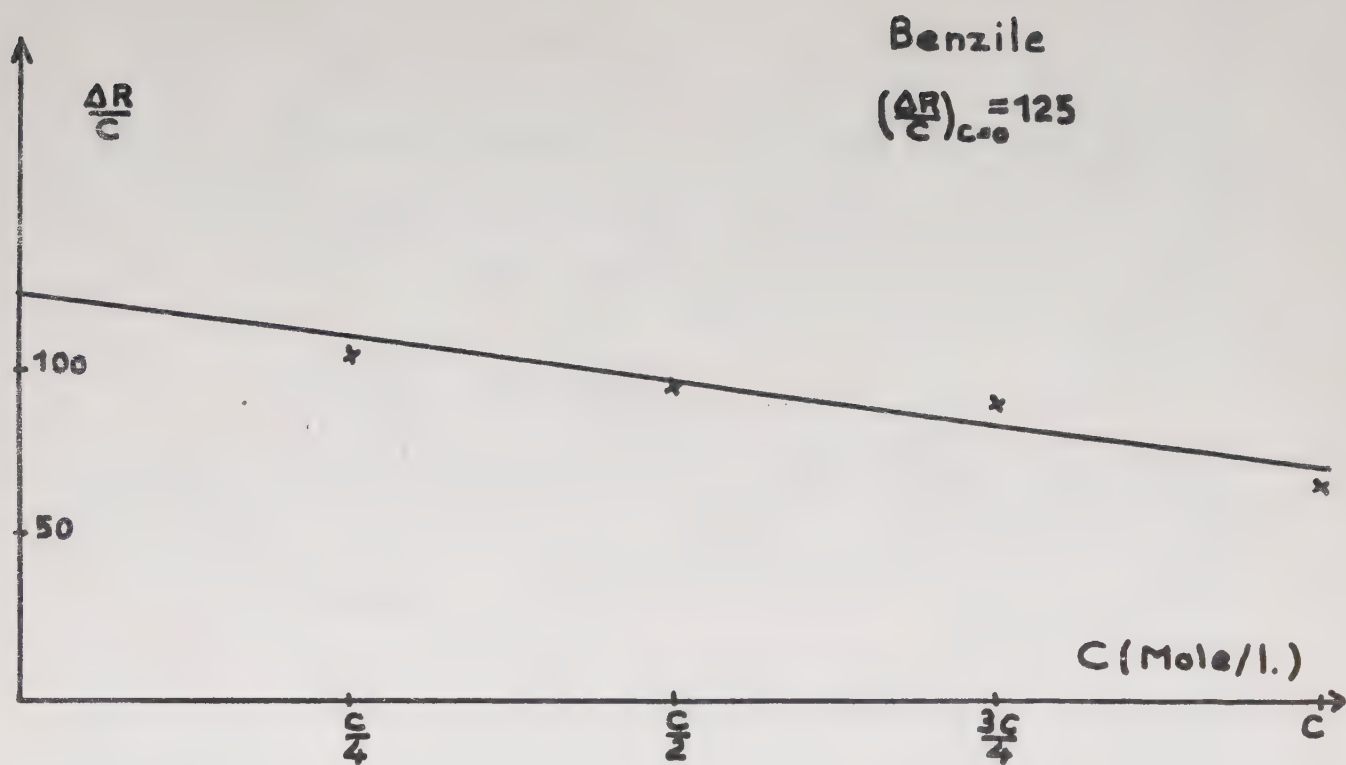


FIGURE 4 - Courbes de tonométrie dans le D M S O.

On trouve $(\Delta R/C)_{c=0} = 0,07$ (fig. 4).

Il suffit alors d'appliquer la formule :

$$M = \frac{K}{(\Delta R/C)_{c=0}}$$

On trouve $M \simeq 1780$ g

Une masse moléculaire aussi faible est assez bien expliquée par le fait que le tétramère polymérise en phase solide.

2) Viscosité

- Appareillage utilisé

L'appareil avec lequel nous avons effectué nos mesures est identique dans son ensemble à celui conçu et réalisé par G. VALLET (34). Il est placé dans un thermostat assurant la stabilité thermique à $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

- Mesures et résultats

On définit les différentes valeurs suivantes :

t_o	temps d'écoulement du solvant
t_s	temps d'écoulement de la solution
η_o	viscosité du solvant
η_s	viscosité de la solution

En supposant la densité des solutions à peu près identiques à celle du solvant la viscosité relative est donnée par :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_s}{\eta_o} \simeq \frac{t_s}{t_o}$$

La viscosité spécifique η_{sp} est définie par la relation :

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta_s}{\eta_o} - 1$$

La viscosité réduite η_r est donnée par la relation :

$$\eta_r = \frac{\eta_{sp}}{C}$$

Les mesures sont faites dans le diméthylsulfoxyde avec une concentration maximale de 0,5 g de polysulfinimide pour 100 cm³ de solvant. La température de mesure est de 25°C et la pression appliquée de 60 cm d'eau. Le diamètre du capillaire du viscosimètre employé est de 0,4 mm. Dans ces conditions opératoires, les temps d'écoulement sont de l'ordre de deux minutes.

Les résultats obtenus sont reportés sur la fig. 5 .

La viscosité intrinsèque (η_{sp}/C) c=0 trouvée égale à 11 CGS est en accord avec la faible valeur de la masse moléculaire précédemment obtenue par tonométrie. Elle laisserait supposer toutefois que la molécule est anisodiamétrique. Etant donné sa taille, il est cependant difficile de vérifier ce point.

3) Dosage d'azote - Groupements terminaux

Par comparaison avec l'imidodisulfinamide de formule développé $2 \text{HN}-\text{S}(\text{O})-\text{NH}-\text{S}(\text{O})-\text{NH}_2$ qui peut être considéré comme un oligomère du polysulfinimide on peut écrire ce dernier sous la forme :



La masse d'azote contenue dans un gramme de ce produit est donnée par :

$$m_{\text{N}_2} = \frac{x M_{\text{N}} + 2M_{\text{N}}}{x M_{\text{SONH}} + M_{\text{NH}_2} + M_{\text{SONH}_2}}$$

Comme $M_{\text{N}} = 14$ et $M_{\text{SONH}} = 63$

on peut écrire :

$$m_{\text{N}_2} = \frac{14 x + 28}{63 x + 80}$$

d'où

$$x = \frac{28 - 80 m_{\text{N}_2}}{63 m_{\text{N}_2} - 14}$$

Si on prend la valeur de m_{N_2} précédemment trouvée, soit 0,227, on trouve pour x la valeur de 32.

La masse moléculaire du polysulfinimide serait donc :

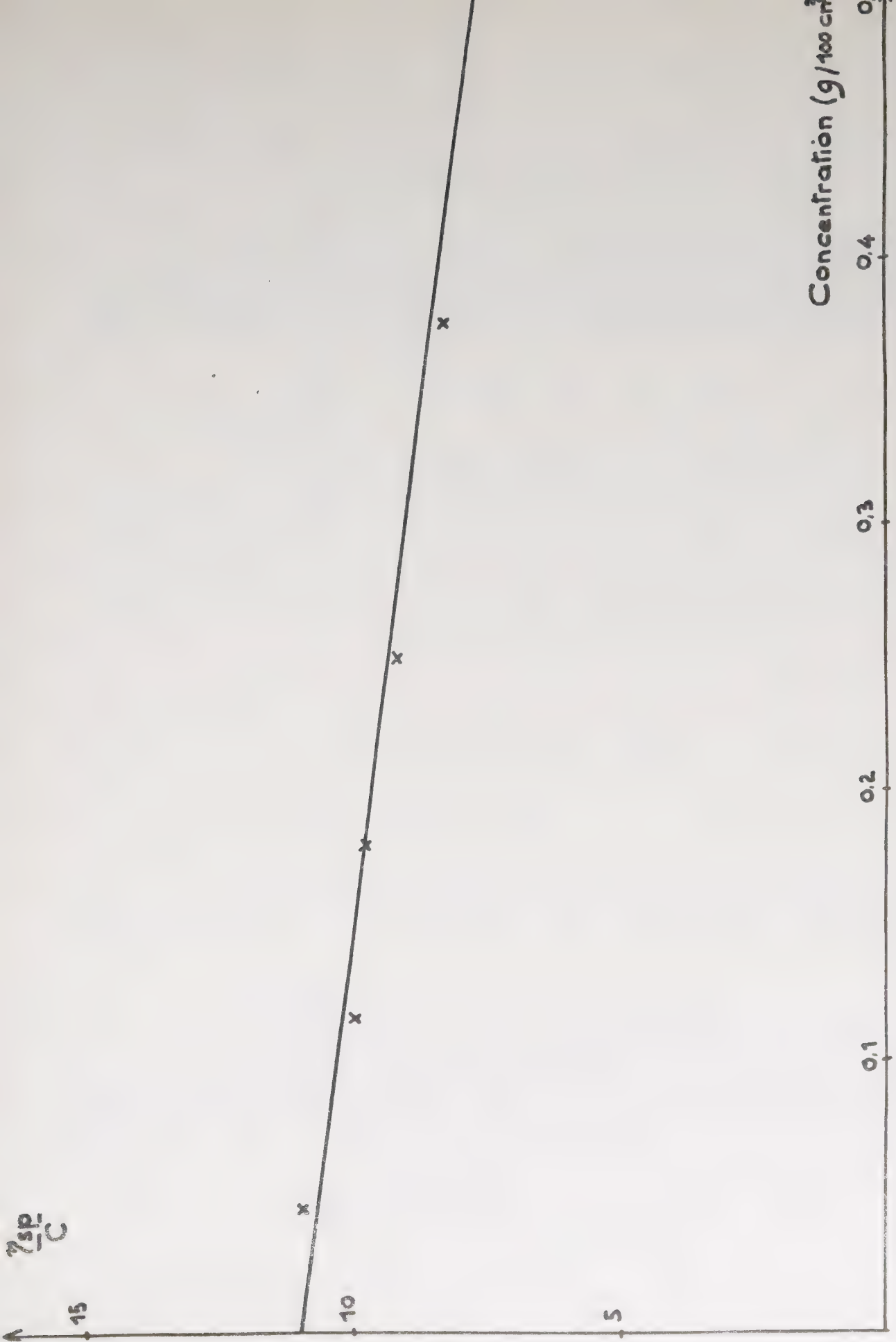
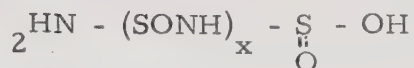


FIGURE 5 - Courbe de viscosité du polysulfonimide dans le D M S O.

$$M = 32 \times 63 + 80 \quad \text{soit environ } 2\,100$$

Cette valeur se rapproche de celle trouvée par tonométrie. La similitude des deux résultats semble bien indiquer la présence d'un groupement NH_2 aux deux extrémités de la molécule. D'autre part, s'il n'y avait qu'un groupement NH_2 par molécule le polysulfinimide s'écrirait sous la forme :



On aurait :

$$m_{\text{N}_2} = \frac{x M_{\text{N}} + M_{\text{N}}}{x M_{\text{SONH}} + M_{\text{SONH}} + M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

soit :

$$m_{\text{N}_2} = \frac{(x + 1) M_{\text{N}}}{(x + 1) M_{\text{SONH}} + M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

donc :

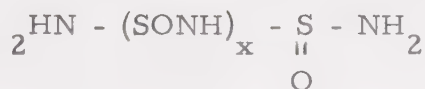
$$m_{\text{N}_2} \text{ serait plus petit que } \frac{M_{\text{N}}}{M_{\text{SONH}}}$$

$$\text{on sait que } \frac{M_{\text{N}}}{M_{\text{SONH}}} = 0,222$$

La valeur trouvée est toujours supérieure à cette valeur théorique, la représentation du polysulfinimide sous la 2ème forme est donc peu probable.

Remarque :

Si on admet une erreur de 1 % sur le dosage, m_{N_2} varie entre 0,226 et 0,228 et les masses moléculaires calculées varient de 2 700 à 1 770. Ces valeurs encadrent bien celle trouvée par tonométrie. Il est à remarquer que les valeurs limites de m_{N_2} sont toujours supérieures à la valeur théorique. On peut donc considérer que le polysulfinimide s'écrit bien sous la forme



CHAPITRE III

PROPRIETES PHYSIQUES DU POLYSULFINIMIDE

I - FUSION, SOLUBILITE

Le polymère se décompose sans fusion franche vers 115°C en présence d'air. Il est insoluble dans la plupart des solvants usuels sauf les solvants des polyamides : acide formique, phénol en solution saturée, diméthylsulfoxyde qui le solubilisent à froid en faible quantité. Ceci est bien en accord avec la présence de liaisons hydrogène trouvées précédemment par spectroscopie infra-rouge (chap. 2, paragraphe I) et qui sont nombreuses dans les polyamides.

II - HYGROSCOPICITE

Le polysulfinimide est hygroscopique et absorbe de l'eau en devenant déliquescent si on le maintient en atmosphère humide.

Une petite quantité de polymère placé dans l'eau se solubilise en s'hydrolysant totalement.

Nous avons étudié l'hygroscopicité du polymère à la thermobalance et nous avons démontré par la méthode de VAN SLYKE qu'il s'hydrolyse totalement.

1) Etude de l'hygroscopicité à la thermobalance

La balance employée est une thermobalance UGINE-EYRAUD.

Un courant d'azote humidifié par son passage dans de l'eau thermostatée à 25°C est envoyé sur l'échantillon contenu dans la nacelle. Un débitmètre à bulle permet de contrôler le débit gazeux.

La teneur en eau du gaz porteur est déterminée par son passage sur du pentoxyde de phosphore que l'on pèse. Connaissant le débit on en déduit la teneur en eau de l'azote par unité de volume.

Le produit est dégazé sous vide dans la nacelle avant chaque manipulation. Chaque manipulation est faite sur une pastille de produit

pesant environ 150 mg.

Le débit en eau du gaz porteur est de 60 mg/heure.

Le débit d'azote est de 30 cm³/mn

La teneur en eau du gaz porteur par unité de volume est donc de 33 mg/litre.

Dans ces conditions expérimentales, le polymère absorbe environ 3 mg d'eau/heure d'une façon assez régulière (fig. 6). Le produit ne change pas d'aspect jusqu'à une teneur en eau de l'ordre de 20 %. Au delà de ce pourcentage il commence à devenir déliquescent. Il continue à absorber de l'eau et devient de plus en plus déliquescent. Nous avons arrêté l'expérience lorsque le produit contenait environ 56 % d'eau. Il y a alors de l'eau qui se dépose dans la nacelle et la mesure n'est plus possible.

2) Méthode de VAN-SLYKE

- Principe - Appareillage :

La méthode de VAN SLYKE est une méthode consistant à doser les groupements terminaux amine primaire de certaines substances organiques et biologiques (35) (36). On mesure le volume d'azote dégagé lorsque l'on attaque le groupement NH₂ par l'acide nitreux.

Il se produit les réactions suivantes :



L'appareil est constitué exclusivement par un réacteur et par une burette permettant de mesurer le volume d'azote dégagé après son passage dans du permanganate de potassium qui élimine les oxydes d'azote formés lors de la décomposition de l'acide nitreux.

- Résultats obtenus

Le polysulfonimide est placé dans le réacteur contenant 2 cm³ d'eau et 2 cm³ d'acide acétique pour l'hydrolyser. On fait le vide dans l'appareil et on ajoute le nitrite. Un volume gazeux important se dégage.

On suit la variation du volume d'azote dégagé en fonction du

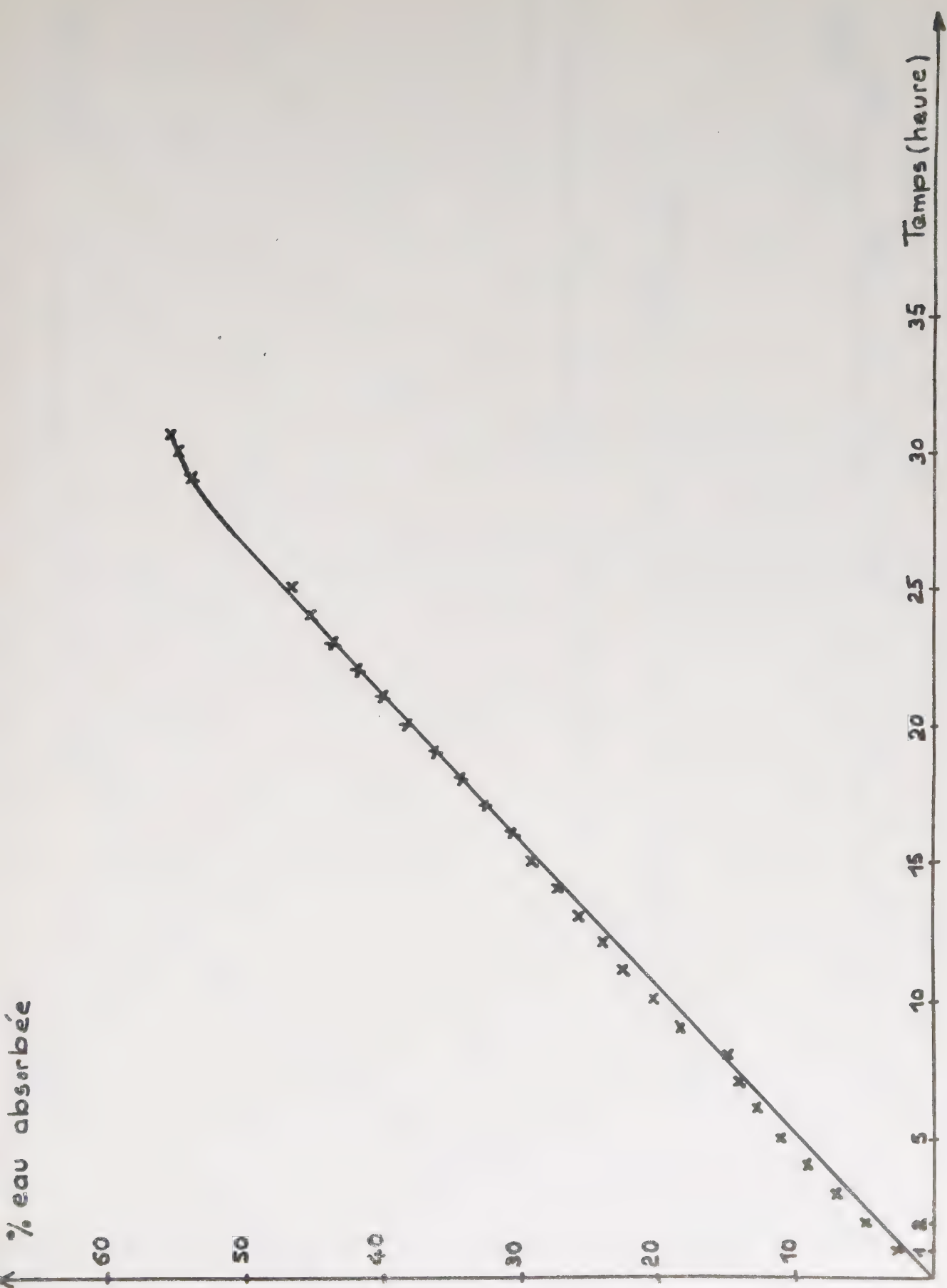


FIGURE 6 - Courbe d'absorption en eau du polysulfonimide.

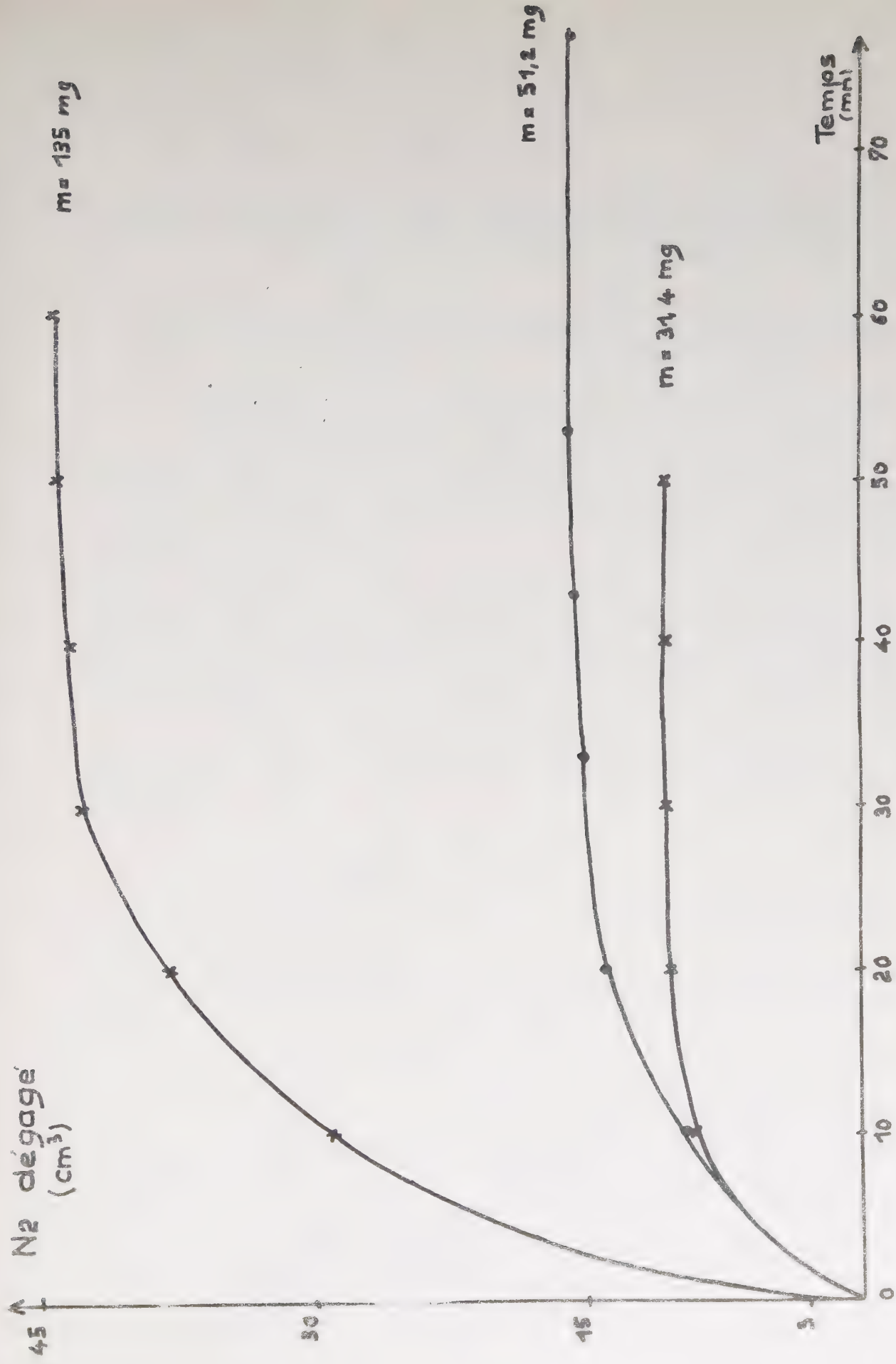


FIGURE 7 - Méthode de Van Slyke - Volume d'azote dégagé en fonction du temps.

temps (fig. 7) et note sa valeur maximale atteinte à l'équilibre.

Nous obtenons les résultats consignés dans le tableau ci-après :

Masse de la prise d'essais	135 mg	51,2 mg	31,4 mg
Volume d'azote dégagé à l'équilibre	44,4 cm ³	16 cm ³	10,7 cm ³
% NH ₂ dans la molécule	23,5 %	22,3 %	24,4 %

La valeur théorique de la teneur en groupement amine du sulfinimide est de 24,6 %.

Nous notons donc que les valeurs trouvées sont toutes par défaut et qu'elles sont réparties au hasard par rapport à la masse de la prise d'essai. Nous pensons que ceci est dû à la durée d'hydrolyse du polysulfinimide qui n'est pas la même pour les différentes masses de prise d'essai et qu'il y a donc plus ou moins de fuite selon la durée de l'expérience.

Toutefois ces valeurs sont suffisamment proches de la valeur théorique pour affirmer que le polysulfinimide est pratiquement entièrement hydrolysé.

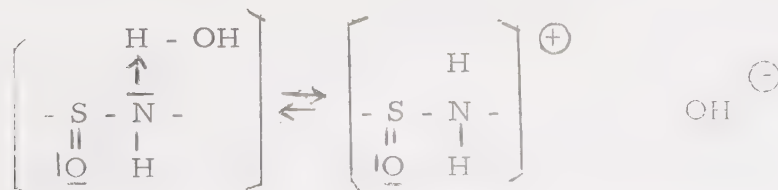
3) Interprétation

Nous donnons ci-dessous un mécanisme possible qui explique assez bien le phénomène.

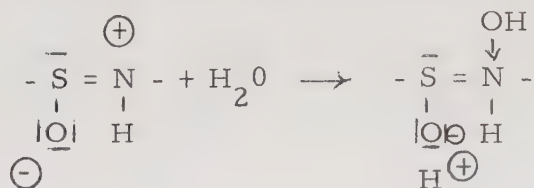
Par analogie avec les polypeptides et les protéines (37) il est logique d'écrire les deux formes tautomères suivantes pour le polysulfinimide



La première forme peut donner avec l'eau un complexe pouvant s'écrire :



Une molécule d'eau peut s'additionner sur un motif de base de la deuxième forme selon le mécanisme suivant :



La diminution, en spectroscopie infra-rouge du produit humide, de l'intensité des bandes situées à $1\,230\text{ cm}^{-1}$, et $1\,015\text{ cm}^{-1}$ correspondant au groupement sulfoxyde (fig. 8) semble bien indiquer la validité de l'hypothèse envisagée.

Pour une quantité d'eau plus importante, il doit y avoir addition sur la double liaison du produit obtenu. Le composé ainsi formé n'étant pas stable se décompose pour donner à la limite le sufinimide ce qui est bien en accord avec l'étude de l'hydrolyse par la méthode de VAN SLYKE.

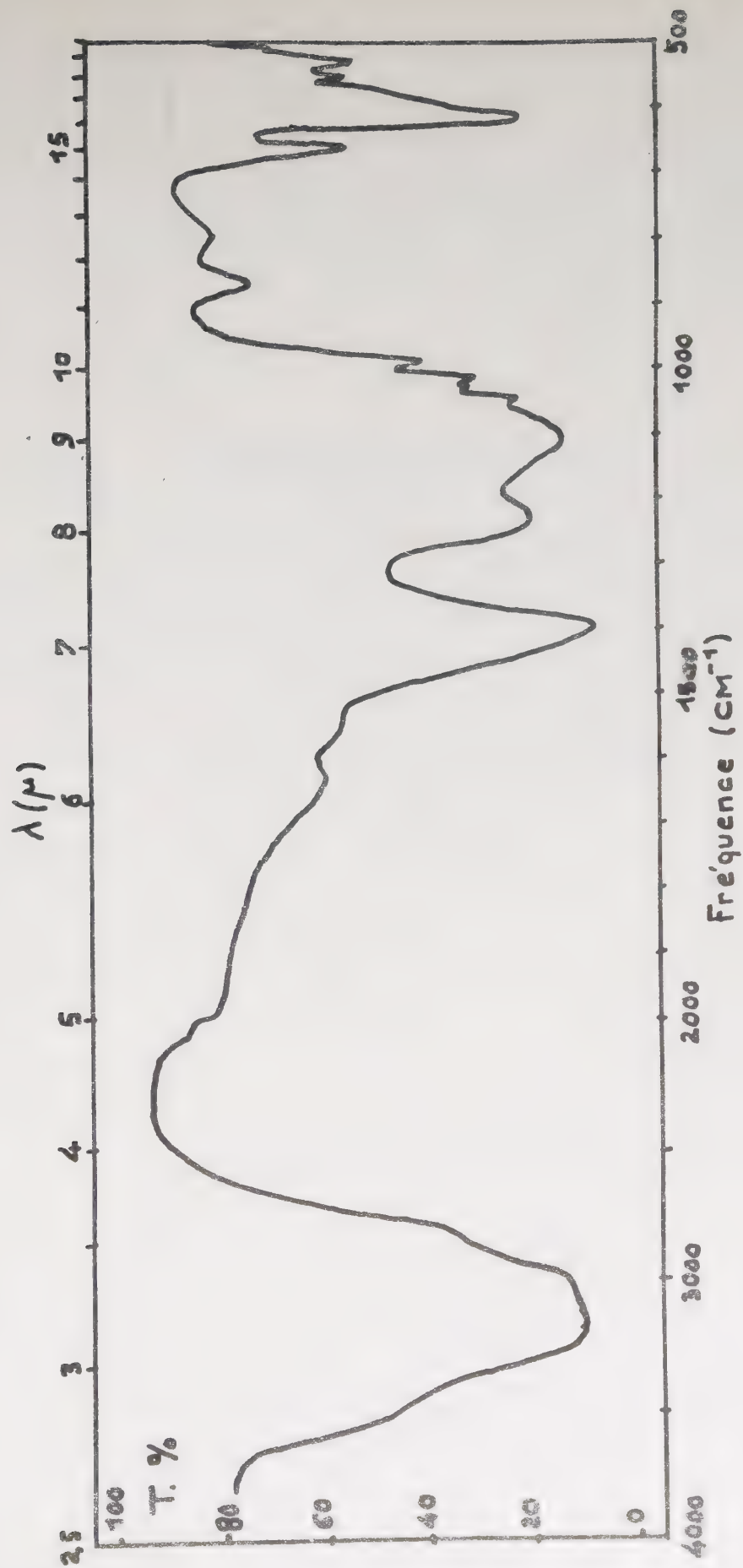


FIGURE 8 - Spectre I R du polysulfonimide humide.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES
DU POLYSULFINIMIDE

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES SEMI-CONDUCTEURS

I - DEFINITION - TYPES DE SEMI-CONDUCTEURS

Un semi-conducteur est un matériau dont la résistivité est comprise entre celle des bons conducteurs comme les métaux et celle des isolants comme les céramiques. A température ambiante, elle est comprise entre 10^{-3} ohm.cm et 10^9 ohm.cm. En outre à l'inverse des métaux le coefficient de température de la résistivité est négatif pour les semi-conducteurs.

1) Bande d'énergie

Dans un matériau, on peut définir une bande pour les électrons de valence admettant une limite supérieure E_v et une bande pour les électrons libres appelée bande de conduction dont la limite inférieure est E_c . Entre ces deux bandes se trouve la bande interdite représentant tous les niveaux d'énergie interdits par des considérations quantiques (fig. 9 a).

Dans les isolants la bande de valence est pleine, la bande de conduction est vide, il n'y a aucun mouvement de charge après application d'un champ électrique. Dans un métal la bande de conduction est partiellement remplie et les électrons sont libres de se déplacer sous l'action d'un champ, il y a conduction. Dans un semi-conducteur seuls quelques électrons provenant de la bande de valence passent dans la bande de conduction et la conductivité est faible.

2) Mécanismes classiques de semi-conduction

On distingue trois possibilités de créer des porteurs de charge libre dans la bande de conduction :

a/ Semi-conductivité intrinsèque

Les bandes de valence et de conduction ne sont séparées que par une bande interdite représentant une énergie faible. Sous l'effet de l'agitation brownienne on a passage d'un électron dans la bande de conduction créant une lacune dans la bande de valence qui devient conductrice. On

un semi-conducteur intrinsèque et on parlera de conduction par électrons ou par trous, les deux mécanismes sont équivalents du point de vue de la charge mais la mobilité des électrons est généralement bien supérieure à celle des trous .

b/ Semi-conductivité due aux impuretés

Il existe dans le cristal des impuretés dont les niveaux électro-
niques occupés se trouvent dans la bande d'énergie interdite très peu en
dessous de la bande de conduction, les électrons pouvant sauter du niveau
de l'impureté à la bande de conduction. On a un semi-conducteur donneur
d'électrons ou semi-conducteur de type n (fig. 9 b).

S'il existe des impuretés dont les niveaux vides se trouvent
dans la bande interdite très peu au dessus de la bande de valence, le passage
des électrons de cette bande à ces niveaux se produit avec création de lacu-
nes ou trous. Ces trous peuvent se déplacer sous l'action d'un champ élec-
trique : il y a conduction. On a un semi-conducteur accepteur d'électrons
ou semi-conducteur de type p (figure 9 c).

c/ Formation d'excitons et piégeage

On appelle exciton l'ensemble électron-lacune correspondante
pouvant migrer à l'intérieur du solide. Si l'un des éléments de l'exciton est
piégé par une imperfection du réseau cristallin (par exemple ligne de dislo-
cation) il apparaît un porteur de charge libre jusqu'à ce qu'il y ait recombi-
naison. La recombinaison peut être monomoléculaire (recombinaison de
l'électron et de son propre trou) ou bimoléculaire (recombinaison avec un
élément quelconque libéré d'un "piège" par l'activation thermique).

II - PARAMETRES DEFINISSANT LA SEMI-CONDUCTIVITE

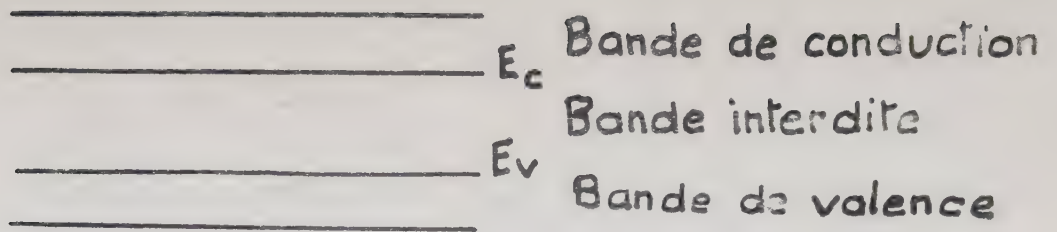
La conductivité totale σ est la somme des conductivités par-
tielles σ_n et σ_p dues respectivement aux électrons et aux trous.

Chacune de ces conductivités est proportionnelle au nombre n d'électrons
et de trous p et à leur mobilités μ_n et μ_p .

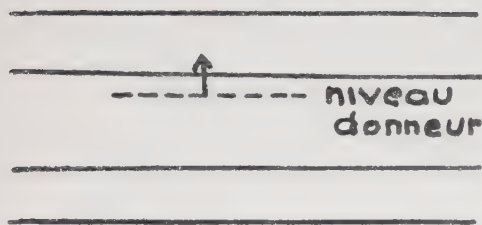
On a donc :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \sigma_n + \sigma_p = q \mu_n n + q \mu_p p$$

où q est la charge élémentaire.

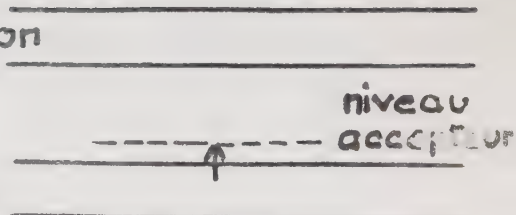


a

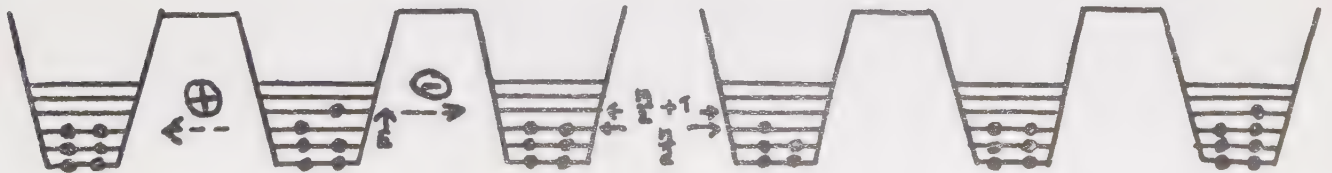


b

Bande de conduction
 Bande interdite
 Bande de valence



c



d

FIGURE 9 -

Cependant un des termes $q \mu_n n$ ou $q \mu_p p$ prédomine soit du fait d'une grande différence entre n ou p ou entre μ_n et μ_p .

Si les électrons prédominent on peut écrire:

$$\sigma = n \mu_e.$$

Le nombre de porteurs est donné par la probabilité de transition de Boltzmann.

$$n = N e^{\frac{dW}{kT}}$$

N étant le nombre total d'électrons et dW la différence d'énergie du niveau normal et de la bande de conduction.

On peut donc écrire :

$$\sigma = \sigma_o e^{\frac{dW}{kT}}$$

avec

$$\sigma_o = N \mu_e$$

σ_o est la conductivité limite à température infinie.

III - CAS DES COMPOSES ORGANIQUES ET MACROMOLECULAIRES

Les dénominations de semi-conducteur organique et de semi-conducteur macromoléculaire sont dues à un parallélisme existant entre la conductivité de ces composés et celle des oxydes métalliques semi-conducteurs. En effet dans certains cas la loi d'ARRHENIUS

$$\rho = \rho_o e^{\frac{E}{kT}}$$

se trouve strictement observée. On appelle donc ces corps "semi-conducteurs" bien que la théorie des bandes vue précédemment pour les semi-conducteurs minéraux ne s'applique pas forcément à ces matériaux.

1) Electrons non appariés dans les corps organiques

Cas des doubles liaisons :

Pour les composés du carbone on distingue les orbitales σ localisées des orbitales π délocalisées dans lesquelles les électrons sont très faiblement liés. Ces orbitales π peuvent s'étendre à un grand nombre de liaisons comme c'est le cas dans le butadiène et le benzène où existent plusieurs doubles liaisons conjuguées.

Plus le volume de délocalisation est grand, moins les électrons sont liés. Les phénomènes d'hyperconjugaison peuvent amener une délocalisation partielle d'orbitales σ . La liaison hydrogène inter ou intramoléculaire correspond également à une délocalisation d'un électron ou d'un proton. La réalité des électrons non appariés est attestée par un grand nombre de phénomènes (spectres moléculaires, propriétés magnétiques).

Ceci ne constitue que la première condition de conductivité électrique, la deuxième étant la possibilité de passage des porteurs de charge d'une molécule à l'autre ce que l'on pourra représenter soit sous la forme d'une hybridation des orbitales moléculaires soit sous la forme de l'existence d'une bande de conduction.

Quelquefois un transfert de charge peut se faire d'une molécule à une autre sans que l'énergie d'activation du porteur lui permette de franchir la barrière de potentiel existant entre les deux molécules, un tel transfert d'un puits de potentiel à l'autre porte le nom "d'effet tunnel".

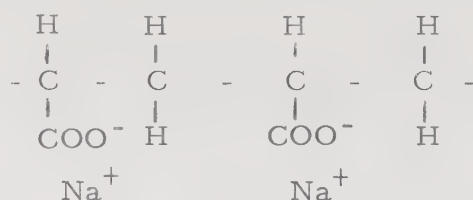
Un exemple a été donné par ELEY (38) pour le benzène. La fig. 9 d représente trois molécules aromatiques côte à côte et à la 2ème ligne les puits d'énergie potentielle qui leur correspondent. Il y a n orbitales ou niveaux moléculaires communs aux n électrons π de chaque molécule et ces derniers remplissent initialement les $n/2$ niveaux inférieurs (molécule de gauche). Si un électron reçoit une énergie d'activation E lui permettant de passer du niveau $n/2$ au niveau $(n/2) + 1$ (molécule centrale, flèche pleine), un transfert de charge devient possible (flèches pointillées) soit vers la molécule de gauche (trou de niveau $n/2$) soit vers celle de droite (électron du niveau $(n/2) + 1$). Il y a bien passage du porteur à travers les puits de potentiels.

Les types de liaisons intermoléculaires ne varient pas lorsqu'on passe du cristal au solide amorphe ou même au liquide. On doit s'attendre à retrouver les mêmes phénomènes dans les monocristaux, les liquides ou les solides amorphes, les différences étant dues aux seuls paramètres géométriques dans l'arrangement plus ou moins régulier des molécules et aux facilités de diffusion dans les liquides (39) (40) (41).

2) Cas des polymères

On distingue deux types différents de semi-conductivité : la semi-conductivité de type ionique et la semi-conductivité de type électronique.

Un polymère a une semi-conductivité ionique lorsque la conduction a lieu grâce à un déplacement d'ions un exemple classique est donné par le polyacrylate de sodium :



Lorsque la concentration des ions est très élevée (10^{19} ions par cm^3) le polymère obtenu a une résistivité très faible. Sa conductivité est évidemment augmentée lorsqu'on élève la température et lorsqu'on ajoute un plastifiant ce qui permet d'accroître la mobilité des ions.

La semi-conductivité électronique est due à la présence d'électrons délocalisés. Elle est donc surtout liée à l'existence sur la chaîne macromoléculaire de cycles aromatiques ainsi que de longues séquences de double liaisons conjuguées, d'hétéroatomes et de radicaux piégés (radicaux initiateurs de polymérisation).

Un exemple classique est celui du polyacrylonitrile (7). Pyrolysé il devient semi-conducteur par création dans la chaîne de doubles liaisons conjuguées par cyclisation puis oxydation déshydrogénante.



La résonance paramagnétique électronique révèle alors la présence de 10^{18} à 10^{19} électrons célibataires par gramme de substance et l'on peut obtenir dans certaines conditions un semi-conducteur stable jusqu'à 300°C , dont l'énergie d'activation est de 1,7 eV.

D'autre part l'introduction d'un atome de métal dans les cycles des chaînes de conjugaison donne des propriétés de semi-conduction à la macromolécule. C'est le cas des polyphthalocyanines. On a démontré que dans le cas de ces polymères il y a délocalisation des électrons (dûe à l'existence de très longues séquences de double liaisons conjuguées d'hétéroatomes) et il est probable qu'à l'intérieur de la macromolécule le métal se comporte comme un piège à électrons π créant ainsi un trou mobile.

CHAPITRE II

MESURES ELECTRIQUES APPLIQUEES AUX SEMI-CONDUCTEURS MACROMOLECULAIRES

Les mesures dans le cas des polymères sont plus difficiles que dans le cas des semi-conducteurs minéraux classiques ; cette difficulté réside surtout dans la purification des polymères qui contiennent toujours des impuretés telles que des traces de catalyseurs qui peuvent influencer beaucoup sur les valeurs des grandeurs mesurées. Les méthodes de purification sont peu nombreuses (sublimation, cristallisation en solution, zone fondue) et assez souvent ne s'appliquent pas à tous les polymères. Il faut donc toujours être prudent dans l'interprétation des résultats obtenus.

Un semi-conducteur étant un matériau intermédiaire entre un métal bon conducteur et un isolant, il est logique de le caractériser à l'aide de grandeurs utilisées pour un métal comme la résistivité ou pour un isolant comme la constante diélectrique.

I - MESURE DE LA RESISTIVITE ET DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE

A - Rappel théorique

1) Polarisation diélectrique

Un diélectrique placé dans un champ électrique présente une certaine polarisation $\vec{P}$ proportionnelle au champ électrique appliqué $\vec{E}$.

$$\vec{P} = K \vec{E}$$

K est appelé la susceptibilité électrique du milieu.

Par définition le vecteur induction électrique

$$\vec{D} = \vec{E} + 4 \pi \vec{P} \quad \text{a pour expression:} \quad \vec{D} = \epsilon \vec{E}$$

ϵ étant la permittivité absolue du milieu, on a donc :

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4 \pi} \vec{E}$$

La polarisation d'un milieu peut être due à une déformation de la répartition des charges électriques sous l'influence du champ et à une orientation dans la direction du champ des molécules possédant un moment électrique permanent.

La polarisation d'orientation est donnée par la formule :

$$\vec{P}_o = N \frac{\mu^2}{3 kT} \vec{E}$$

μ étant le moment électrique et $\vec{E}$ le champ agissant.

La polarisation de déformation, elle même, peut être due, soit au seul déplacement des électrons : on a une polarisation électronique $\vec{P}_e$; soit au déplacement des atomes ou groupes d'atomes les uns par rapport aux autres ; on a une polarisation atomique $\vec{P}_a$.

Les polarisations de déformation sont proportionnelles au champ électrique interne $\vec{E}_i$:

$$\vec{P}_e = N \alpha_e \vec{E}_i \quad \text{et} \quad \vec{P}_a = N \alpha_a \vec{E}_i$$

N est le nombre de molécules par unité de volume,

α_e la polarisation électronique ,

α_a la polarisation atomique.

L'expression complète de la polarisation s'écrit donc :

$$\vec{P} = \vec{P}_e + \vec{P}_a + \vec{P}_o = N \left[(\alpha_e + \alpha_a) \vec{E}_i + \frac{\mu^2}{3 k T} \vec{E} \right] = \frac{\epsilon - 1}{4 \pi} \vec{E}$$

Les déformations ou les orientations qui sont à l'origine de la polarisation, ne suivent pas le champ de façon instantanée. Le retard introduit est fonction du temps de relaxation c'est-à-dire du temps nécessaire pour que la polarisation, après suppression du champ, tombe à $\frac{1}{e}$ de sa valeur initiale.

2) Permittivité complexe

Si un condensateur est relié à une source de tension sinusoïdale de la forme $V = V_o e^{j\omega t}$ sa capacité est $C = C_o \epsilon'_r$ où C_o est la capacité du condensateur ayant le vide pour diélectrique et ϵ'_r la permittivité relative du diélectrique

$$\text{On sait que :} \quad \epsilon'_r = \frac{\epsilon'}{\epsilon_o}$$

avec ϵ' : permittivité absolue du diélectrique,

ϵ_o : permittivité du vide.

On démontre que le courant total traversant ce condensateur est de la forme :

$$I = j\omega C_0 \epsilon_r^* V$$

ϵ_r^* est la permittivité relative complexe, on peut l'écrire :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j \epsilon_r''$$

avec

$$\epsilon_r'' = \frac{G}{\omega C_0} = \frac{1}{\rho \omega \epsilon_0}$$

G étant la conductance du diélectrique.

On a :

$$\epsilon_r^* = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0}$$

où ϵ^* est la permittivité complexe.

La tangente de l'angle de perte a pour expression :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

DEBYE a montré que l'on peut écrire :

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique à fréquence nulle,
 ϵ_∞ la constante diélectrique à fréquence infinie et
 τ le temps de relaxation.

Une représentation complète de ϵ^* nécessitera donc au moins deux courbes ; celles représentant la variation de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence.

B - Techniques de mesure

1) Eprouvette

Selon les polymères étudiés, les mesures sont effectuées sur des poudres pastillées ou non (1), (42 à 44) des plaques ou des films minces (45 à 48) ainsi que des fibres (49 à 53).

2) Méthodes utilisées :

a/ Résistivité en courant continu

Deux techniques expérimentales simples permettent d'étudier la résistivité en courant continu : après insertion de l'échantillon entre deux armatures métalliques, il est possible d'une part, d'appliquer une tension constante et d'observer l'intensité qui en résulte (1)(42)(45)(54 à 59), d'autre part d'injecter en courant constant à travers l'échantillon et de mesurer la chute de tension produite entre ses extrémités. Cette dernière méthode nécessite l'utilisation d'un générateur de courant continu de très haute impédance interne et cette technique n'a que récemment été mise au point (60) ; les résultats obtenus avec cette méthode sont donc très peu nombreux.

b/ Résistivité et constante diélectrique en courant alternatif

L'étude en courant alternatif (1)(2)(42)(61 à 64) a pour avantage de supprimer la polarisation éventuelle de l'échantillon aux électrodes. L'impédance de celui-ci est considérée comme équivalente à celle d'un circuit contenant une résistance et une capacité en parallèle. Deux techniques de mesure sont employées la première consiste à mesurer la résistance et la capacité; la deuxième à déterminer la capacité et la tangente de l'angle de perte. Les deux méthodes permettent donc d'obtenir simultanément les valeurs de la résistivité ρ et des composantes réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r de la permittivité relative complexe.

3) Cellules de mesure

De nombreux montages électriques et de nombreuses cellules de mesure ont été proposés (45)(65 à 69). Elles sont constituées en général par deux électrodes métalliques et un anneau de garde relié à la terre qui a pour but de supprimer la conductivité superficielle et d'éliminer les effets de bouts permettant ainsi de travailler dans un domaine de champ électrique constant.

Les contacts entre les électrodes et l'échantillon se font par l'intermédiaire d'armatures métallisées ou graphitées. Les armatures métallisées sont obtenues par évaporation ou par dépôt cathodique d'un métal sous vide (45)(46)(70)(71) ou par réduction d'un sel par le formol. Les armatures graphitées (47)(48)(72) ou constituées de toute autre substance (73) sont obtenues par dépôt à partir de solutions colloïdales du conducteur. Les armatures de mercure sont également utilisées (74). Quelques auteurs ont simplement enserré l'éprouvette entre deux plateaux métalliques (75)(76).

Il est à noter qu'ainsi que la forme des éprouvettes, le conditionnement de celles-ci influe beaucoup sur la valeur des propriétés électriques.

Leur conditionnement est réalisé en les plaçant dans une enceinte étanche dont l'humidité est contrôlée (52)(53)(77)(78). Quelques auteurs conduisent leurs mesures à l'intérieur même de cette enceinte (78 à 80) ; d'autres retirent leurs éprouvettes et effectuent des mesures rapides avant qu'une variation notable du taux d'humidité ait lieu (52)(76).

II - METHODES DE DETERMINATION DU TYPE DE SEMI-CONDUCTEUR: NATURE ET SIGNE DES PORTEURS MAJORITAIRES

Les mesures de conductivité donnent seulement la valeur du produit de la mobilité par la concentration des porteurs. Le signe et le nombre des porteurs peuvent être estimés par les mesures d'effet HALL et d'effet SEEBECK.

1) Effet HALL

On appelle effet HALL la rotation des surfaces équipotentiellles à l'intérieur d'un solide sous l'influence d'un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique appliqué.

La tension U apparaissant est donnée par la formule :

$$U = \frac{IB}{ed} \frac{a}{n}$$

I est le courant total,
 B l'induction magnétique,
 d l'épaisseur de l'échantillon,
 n le nombre de porteurs,
 a une constante.

Du signe de l'effet on tire le signe des porteurs majoritaires de sa grandeur on tire le nombre des porteurs. Si l'on connaît la conductivité σ_0 on peut alors calculer la mobilité des porteurs et leur parcours moyen entre deux transitions.

2) Effet SEEBECK

L'effet SEEBECK ou pouvoir thermoélectrique est la force électromotrice qui apparaît lorsque l'on applique un gradient de température à un solide.

On a donc :

$$Q = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

où Q est le coefficient Seebeck,
 ΔV la force électromotrice créée,
 ΔT le gradient de température appliqué .

La valeur Q est reliée à l'effet Peltier Π par la relation de Kelvin :

$$\Pi = Q T$$

La connaissance du signe de l'effet Seebeck permet d'avoir le signe des porteurs majoritaires.

Dans le cas particulier d'un semi-conducteur intrinsèque la connaissance de la valeur de l'effet et de la conductivité permet d'accéder au moyen de la formule de V.A. JOHNSON et K. LARKHOROWITZ (81) , aux valeurs de la mobilité et du nombre des porteurs.

CHAPITRE III

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

I - EPROUVETTE DE MESURE

Le polysulfonimide se présente sous la forme d'une poudre d'aspect fibreux. Pour la commodité des mesures électriques nous avons essayé d'en faire un film par évaporation du solvant d'une solution de polymère, mais nous avons renoncé à cette méthode car on obtient un film contenant des grains de polymère formant des irrégularités. Nous avons donc travaillé sur des pastilles de poudre agglomérée obtenues avec une cellule de KOPF sous vide, sous une pression de 500 kg/cm^2 . Les pastilles employées ont une surface de $1,13 \text{ cm}^2$ et une épaisseur d'environ 1 mm. Un papier d'aluminium déposé soigneusement sur les faces externes des pastilles permet un meilleur contact avec les électrodes. Nous avons préféré cette méthode à une métallisation du polymère. Celui-ci étant poreux nous avons le risque d'une diffusion du métal à l'intérieur de la pastille.

La pression de 500 kg/cm^2 est la pression maximale à laquelle on peut soumettre le produit car il flue de façon trop importante, et le polymère passe dans les joints du moule si on lui applique une pression supérieure. D'autre part, il est intéressant de travailler à cette pression maximale car nous diminuons les résistances et les capacités intergranulaires de l'échantillon. Il est à noter toutefois que les résultats sont identiques à ceux obtenus avec des échantillons préparés sous plus faible pression, à savoir 400 kg/cm^2 . En effet, le polymère en fluant s'agglomère ce qui permet d'avoir une bonne reproductibilité de la consistance de la pastille.

II - CELLULES DE MESURE

Les mesures sont effectuées en courant continu et en courant alternatif.

Les cellules de mesure employées sont construites au laboratoire. Deux types sont utilisés à la température ambiante: l'une pour le courant continu, l'autre pour le courant alternatif. Un troisième type est

conçu pour les mesures des propriétés électriques en fonction de la température.

La cellule du premier type (utilisée en courant continu) est constituée essentiellement par un piston en téflon servant de support à la première électrode coulissant dans une matrice également en téflon contenant la deuxième électrode et l'anneau de garde. Quatre rainures creusées longitudinalement sur le piston permettent le dégazage de l'échantillon pour le travail sous vide (fig. 10 a).

La cellule du deuxième type (utilisée en courant alternatif) est conçue de façon à éviter dans sa construction l'emploi d'isolants. En effet ceux-ci sont susceptibles d'avoir, en haute fréquence, une conductivité non négligeable devant celle de l'échantillon. Elle est constituée par une première électrode métallique, la deuxième électrode et l'anneau de garde sont sertis dans un bloc de téflon (fig. 10 b).

Des mesures en fonction de la température ont été effectuées à l'aide des deux cellules décrites ci-dessus en les plaçant dans une étuve à vide spécialement aménagée mais la précision obtenue par cette méthode est médiocre et nous avons dû l'abandonner.

Des mesures au-dessus de la température ambiante ont été obtenues avec une meilleure précision en employant une cellule déjà décrite par B. M. ARGHIROPOULOS (82). Cette cellule est constituée essentiellement d'une cavité cylindrique contenant l'échantillon; le fond de la cavité étant constitué par une électrode de platine fixe. Une électrode mobile en platine presse l'échantillon sous une pression de 1 kg/cm^2 . Les thermocouples chromel-alumel sont soudés sur les électrodes de la cellule. Il est donc possible d'utiliser un des fils de chaque thermocouple pour mesurer la résistance de l'échantillon. La cellule se trouve à l'intérieur d'un four électrique ouvrant qui est constitué de deux demi-cylindres. La résistance chauffante est logée dans des fentes rectilignes parallèles à l'axe de la cellule ce qui permet d'avoir une faible induction produite. La plage de température constante s'étend sur 6 cm environ. Le four est alimenté par un montage tout ou peu. La régulation, effectuée au moyen d'un des deux thermocouples branché sur un potentiomètre enregistreur régulateur PHILIPS, donne une constance de température à $0,5^\circ\text{C}$ près dans le domaine de température désiré.

On peut effectuer la mesure de l'effet Seebeck avec cette cellule ; il suffit en effet de décaler le four par rapport à l'échantillon pour obtenir un gradient de température. La force électromotrice créée est mesurée avec un microvoltmètre PHILIPS G. M. 6 020. Le signe de l'effet est donné par le signe de l'électrode froide.

Pour des mesures à température très basse le four et le tube

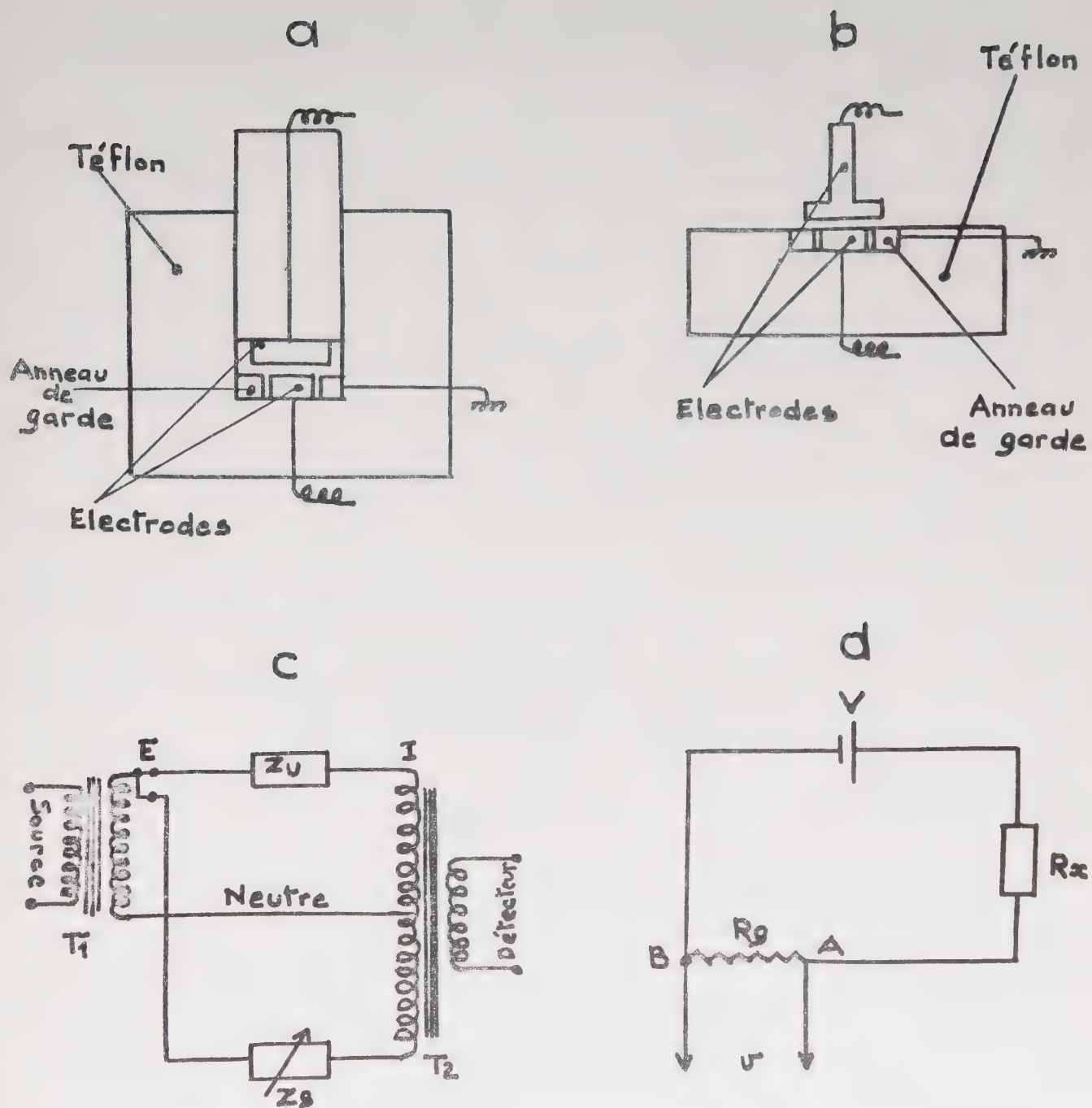


FIGURE 10 - Schémas des cellules et ponts de mesure.

extérieur de la cellule sont remplacés par un vase Dewar. Les mesures sont alors effectuées à la température du liquide réfrigérant qu'il contient.

III - APPAREILLAGE UTILISE EN COURANT ALTERNATIF

Les mesures de conductance et de capacité sont réalisées au moyen de l'appareillage Wayne-Kerr.

En basse fréquence nous avons employé l'ensemble oscillateur S 121, pont B 221 et détecteur A 321 ce qui nous a permis de couvrir la gamme de fréquences 100 Hz - 20 kHz.

Pour les mesures comprises entre 30 kHz et 5 MHz nous avons utilisé l'ensemble oscillateur Vidéo, pont B 601 et analyseur Airmec type 853.

Le pont utilisé est un pont à transformateurs (fig. 10 c).

L'équilibrage de l'impédance inconnue Z_u se fait par des étalons de résistance et de capacité en parallèle Z_s .

L'électrode supérieure de la cellule est connectée au transformateur de tension T 1 (prise E du pont).

L'électrode inférieure est connectée au transformateur de courant T 2 (prise I du pont).

L'anneau de garde ainsi que les tresses des cordons coaxiaux sont reliés au neutre du pont.

L'équilibre sera indiqué par le détecteur relié au secondaire du transformateur de courant T 2 quand des courants égaux viendront de l'une ou l'autre extrémité du primaire à prise médiane de T 2. Dans ces conditions la tension aux bornes du primaire sera nulle et par conséquent les bornes de droite de Z_u et Z_s seront au potentiel zéro. Par conséquent, la même tension est appliquée aux deux impédances et si des courants égaux passent dans les moitiés du primaire de T 2, les composantes équivalentes de l'impédance inconnue doivent être égales à celles de l'étalon.

Comme à l'équilibre, il n'y a pas de potentiel sur le primaire de T 2, il est possible de raccorder une impédance entre la borne droite de Z_u et le neutre, sans affecter la précision de la mesure. Son seul effet sera de réduire la sensibilité du détecteur, ce que l'on peut compenser par une augmentation de gain.

Il est possible aussi de connecter une impédance entre la borne gauche de Z_u et le neutre. Cette impédance dérivation diminuera la tension appliquée sur Z_u , mais réduira aussi la tension

appliquée à Zs en raison du nombre de spires. La précision n'est donc pas affectée, et toute perte de sensibilité peut encore être compensée par une augmentation de gain du détecteur.

Le principe de la mesure est simple : après avoir réglé le zéro du pont, on équilibre celui-ci pour chaque fréquence de travail à l'aide des décades de résistances et de capacités, après avoir connecté la cellule. La conductance et la capacité indiquées par le pont sont alors égales à celles de la cellule.

Pour obtenir la conductance et la capacité propre de l'échantillon il suffit de prendre les différences de la conductance et de la capacité de la cellule contenant l'échantillon de la conductance et de la capacité de la cellule à vide (l'épaisseur du vide étant maintenue égale à celle de l'échantillon) pour toutes les fréquences désirées. En fait, la conductance de la cellule à vide est négligeable (pour toute la gamme de fréquences étudiées) devant celle de la cellule contenant l'échantillon.

Si S et e désignent respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon, G et C la conductance et la capacité mesurées, la résistivité ρ sera donnée par la formule :

$$\rho = \frac{S}{Ge}$$

La partie réelle ϵ'_r sera donnée par la relation :

$$\epsilon'_r = \frac{Ce}{\epsilon_0 S}$$

ϵ_0 est la permittivité du vide (on a $4\pi\epsilon_0 = \frac{10^{-9}}{9}$ dans le système MKS)

L'angle de perte diélectrique δ est donné par :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G}{C\omega} \quad \omega \text{ étant la pulsation de la fréquence.}$$

La partie imaginaire ϵ''_r est alors calculée au moyen de la relation :

$$\epsilon''_r = \epsilon'_r \operatorname{tg} \delta$$

Il est à noter que ϵ''_r peut être aussi calculée directement à partir de la résistivité ρ en utilisant la formule :

$$\epsilon''_r = \frac{1}{\epsilon_0 \rho \omega}$$

IV - APPAREILLAGE UTILISE EN COURANT CONTINU

La résistance électrique est mesurée au moyen d'un électromètre type VIBRON modèle 33 C muni d'une tête de mesure modèle A 33 C.

Le schéma utilisé est représenté sur la fig. 10 d. Le point A est relié à la grille de l'électromètre. La résistance étalon R_g est la résistance d'entrée de l'appareil.

L'électrode supérieure de la cellule de mesure est reliée au point A. L'électrode inférieure est reliée au point B par l'intermédiaire de la source de tension. Les tresses des cables coaxiaux et l'anneau de garde sont reliés au point B.

La valeur de la résistance inconnue R_x est donnée par la formule :

$$R_x = R_g \frac{V - v}{v}$$

dans laquelle : V est la tension appliquée,
 R_x la résistance de l'échantillon,
 R_g la résistance étalon ,
 et v la différence de potentiel lue sur le vibron.

Les tensions de mesure sont obtenues à l'aide de piles au mercure BURGESS H 177 de 9,8 volts munies d'un diviseur de tension.

La résistance R_g peut être changée sur la tête de mesure du vibron selon la valeur de la résistance R_x à mesurer.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX - INTERPRETATION

Dans un premier paragraphe nous donnerons les résultats obtenus sur le polymère séché sous vide ce qui nous permettra d'en déduire le type de conductivité. Nous verrons ensuite l'influence de l'eau sur la résistivité du polymère qui nous donnera des renseignements supplémentaires sur le mécanisme de conduction.

I - TYPE DE CONDUCTIVITE DU POLYSULFINIMIDE: PROPRIETES ELECTRIQUES DU POLYSULFINIMIDE SECHÉ SOUS VIDE.

La cellule de mesure est placée dans une enceinte permettant d'atteindre un vide de l'ordre du 10^{-5} torr. Le polymère est dégazé pendant 2 à 3 jours avant d'effectuer la mesure.

Les propriétés électriques étudiées sont la résistivité ρ en courant alternatif et continu et les parties réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r de la permittivité relative complexe ϵ_r^* .

A) Etude des propriétés électriques en courant alternatif

1) Influence de la température

a/ Résistivité - Effet Seebeck

La variation de la résistivité du polymère en fonction de la température est étudiée en courant alternatif à la fréquence de 1 kHz. Le produit sec est chauffé progressivement à 60°C en deux heures. Les mesures sont faites de 74°C à la température ambiante, au cours du refroidissement. Les résultats sont reportés sur la fig. II.

On voit que la variation de la résistivité ρ du polymère est

convenablement représentée par la loi :

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{E_a}{kT}}$$

(où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue)

caractérisant les semi-conducteurs, dans laquelle l'énergie d'activation $E_a = 0,52$ eV et la résistivité à température infinie $\rho_0 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ ohm.cm

L'effet Seebeck déterminé dans des conditions identiques montre qu'on est en présence d'un semi-conducteur de type p . Le coefficient Seebeck $Q = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ est de 1mV/degré à 70°C et 1,75 mV/degré à 60°C.

Le coefficient Peltier $\pi = QT$ est 0,34 eV à 70°C et 0,58 eV à 60°C.

Des mesures effectuées à la température de l'azote liquide montrent que la résistivité augmente considérablement. Elle décroît de $5,3 \cdot 10^{10}$ à $2,1 \cdot 10^9$ Ω .cm lorsque la fréquence croît de 3 à 20 kHz (fig. 12 a).

b/ -Permittivité relative complexe -Partie réelle

La variation de la partie réelle ϵ'_r de la permittivité relative complexe en fonction de la température est représentée sur le fig. 13.

On voit que ϵ'_r diminue lorsque la fréquence augmente et que sa variation en fonction de la température est plus faible à plus haute fréquence.

Des mesures effectuées à la température de l'azote liquide montrent que ϵ'_r diminue considérablement et reste pratiquement constant quand la fréquence croît de 3 à 20 kHz (fig. 12 b).

-Partie imaginaire

La variation de la partie imaginaire ϵ''_r de la permittivité relative complexe en fonction de la température est représentée sur la fig. 14.

A chaque fréquence ϵ''_r varie suivant la loi :

$$\epsilon''_r = \epsilon''_{r,0} e^{\frac{-E_a}{kT}}$$

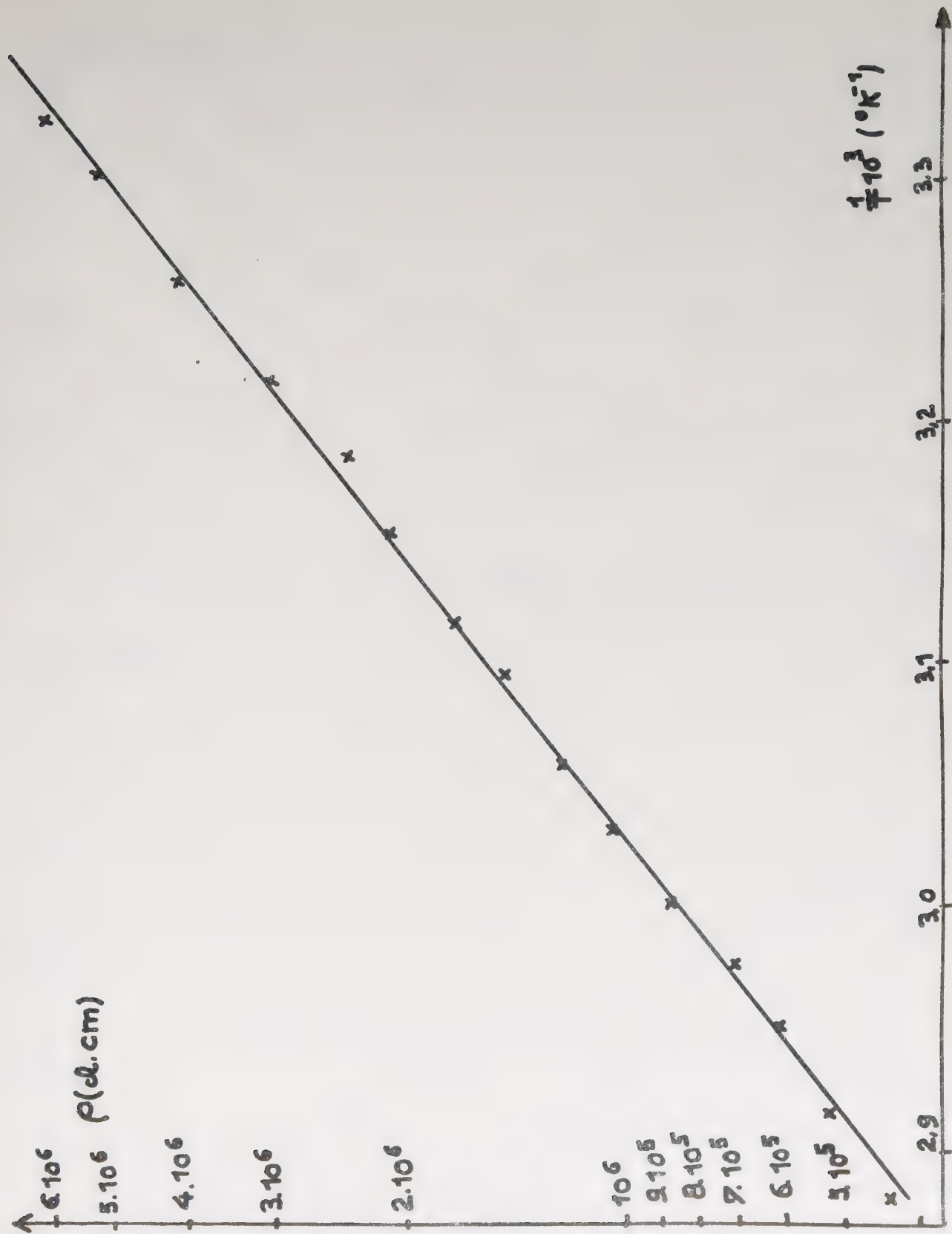


FIGURE II - Courbe de la variation de la résistivité en fonction de la température

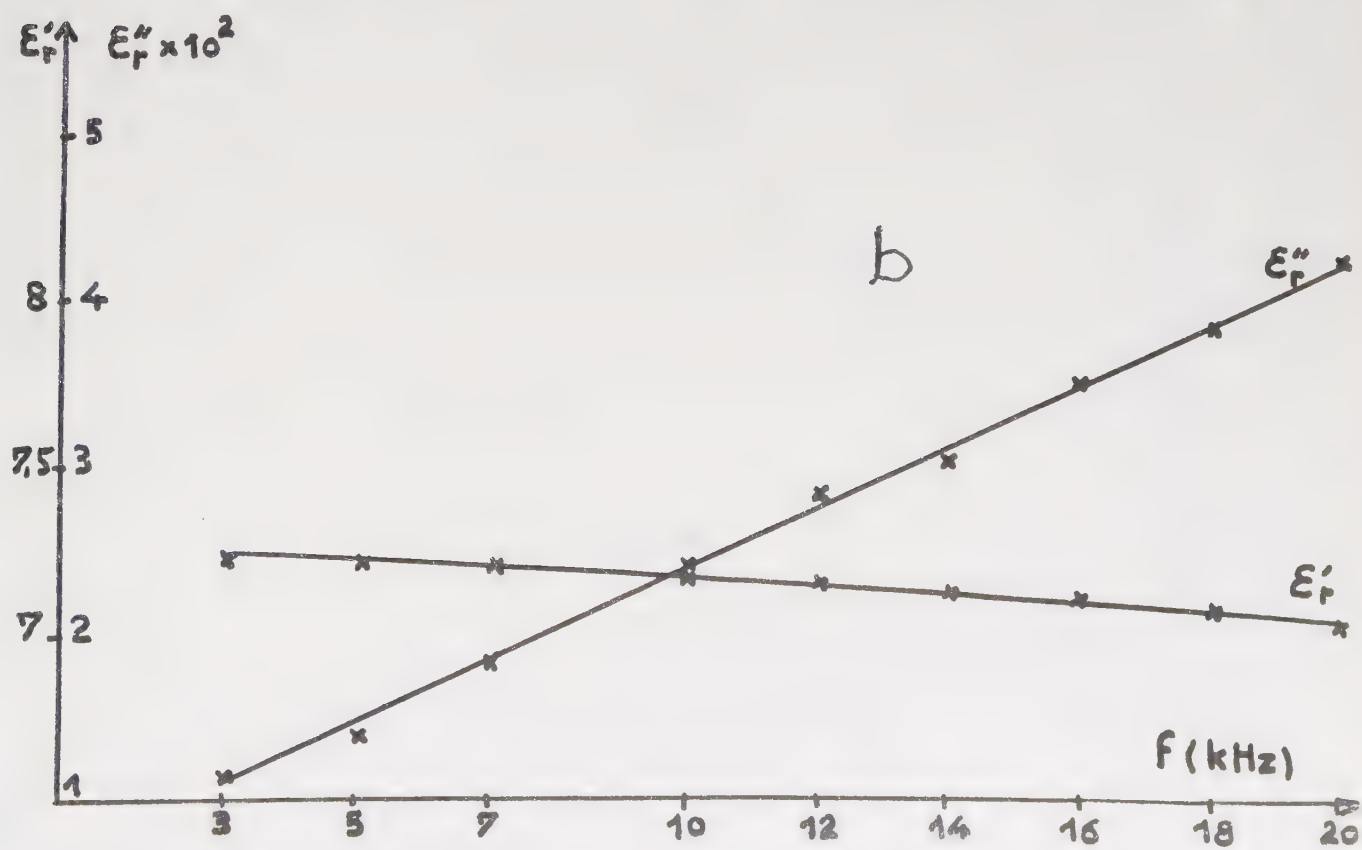
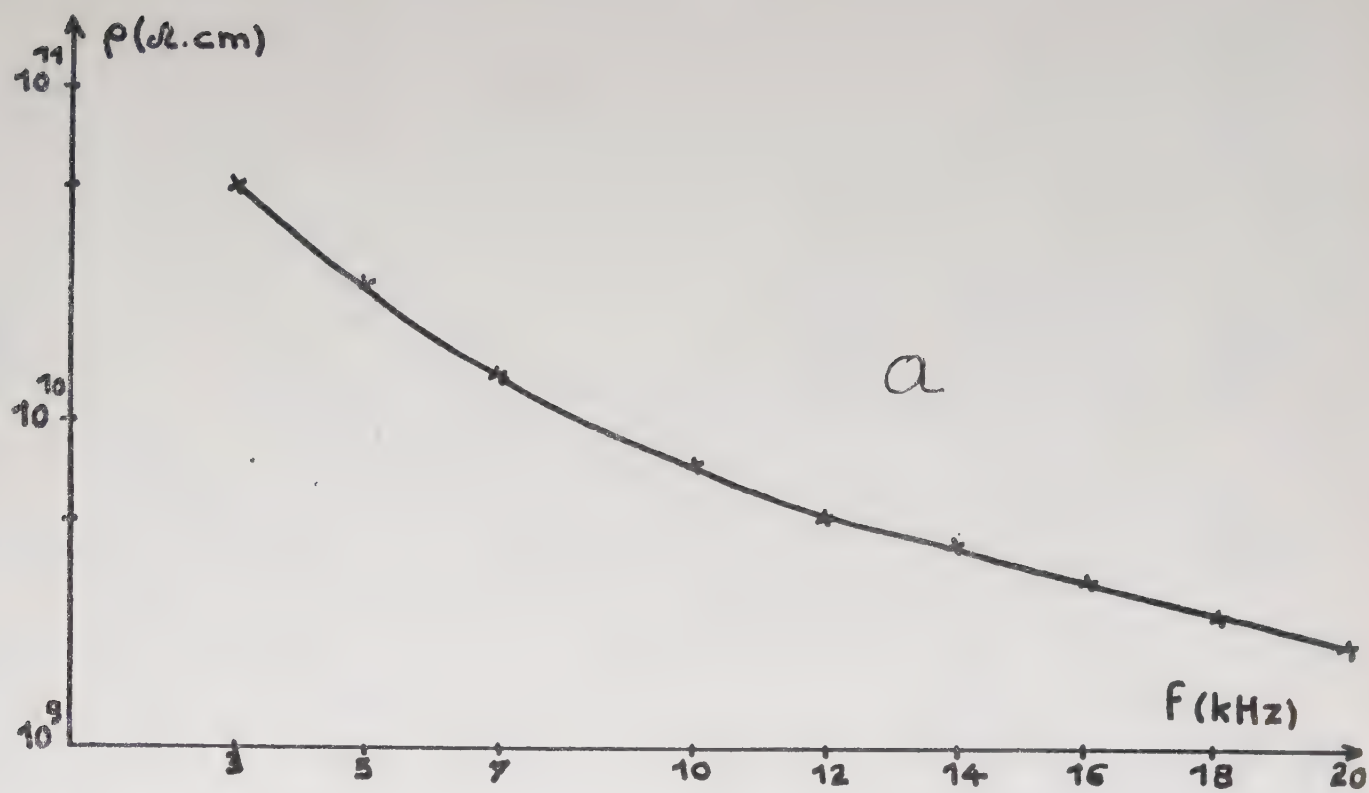


FIGURE 12 - Courbes des variations de ρ , ϵ' et ϵ'' à -196°C .

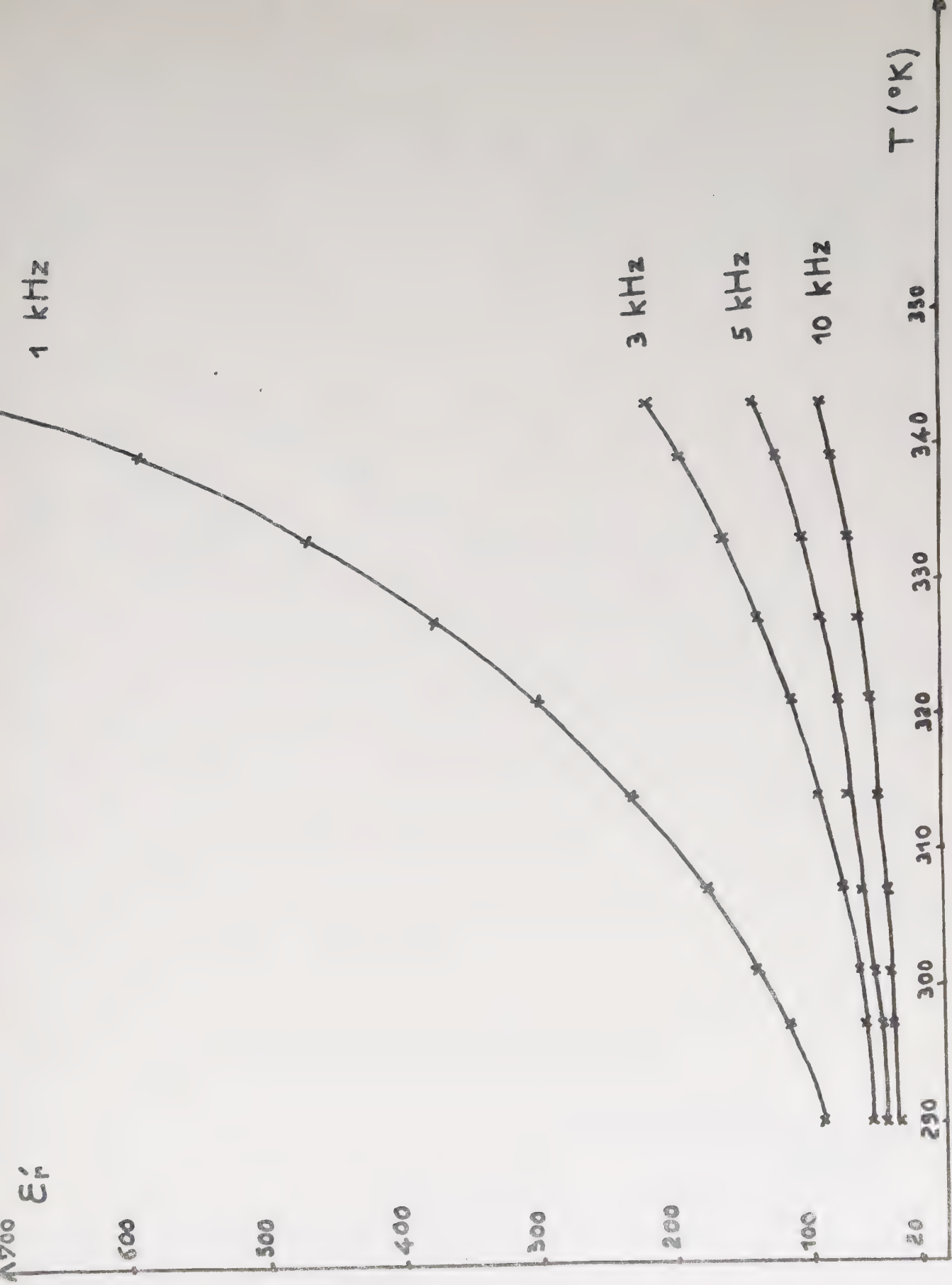


FIGURE 13 - Courbe de la variation de C_p en fonction de la température.

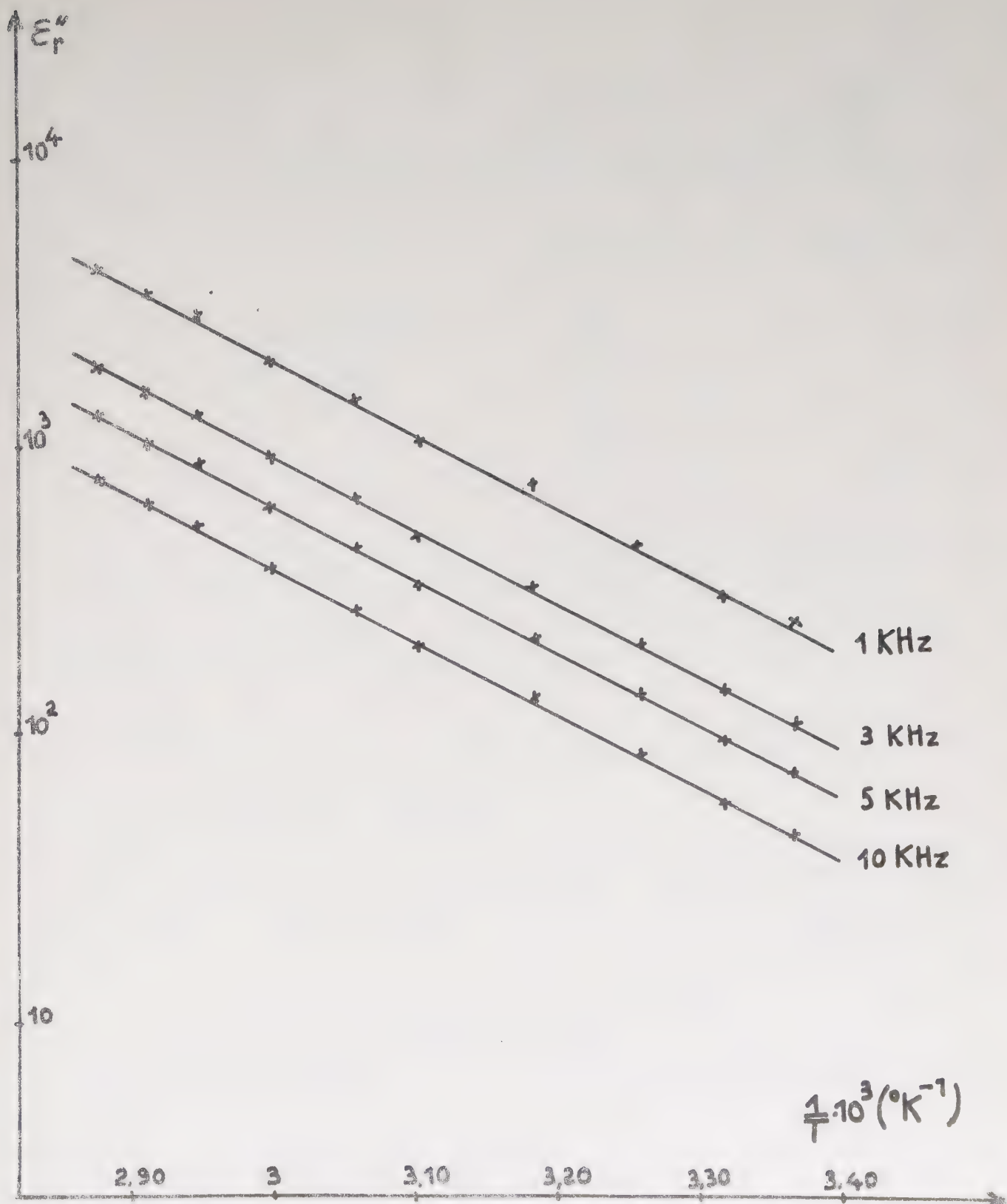


FIGURE I4 - Courbe de la variation de ϵ''_r en fonction de la température

où $\epsilon''_{r,0}$ est la partie imaginaire à température infinie.

La valeur de E_a est la même pour les différentes fréquences étudiées soit 0,52 eV.

Les valeurs de $\epsilon''_{r,0}$ sont reportées dans le tableau ci-après:

Fréquence kHz	$\epsilon''_{r,0}$
1	$1,5 \cdot 10^{11}$
3	$5 \cdot 10^{10}$
5	$3 \cdot 10^{10}$
10	$1,5 \cdot 10^{10}$

A la température de l'azote liquide ϵ'' croît de $1,1 \cdot 10^{-2}$ à $4,3 \cdot 10^{-2}$ lorsque la fréquence croît de 3 à 20 kHz (fig. 12 b).

L'influence de la température sur les propriétés électriques du polysulfonimide montre donc que ce polymère est un semi-conducteur de type p.

2) Influence de la fréquence à température ambiante

- Etude de la résistivité

En courant alternatif la résistivité décroît régulièrement de $1,3 \cdot 10^7$ à $8,5 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ lorsque l'on passe de 100 Hz à 5 MHz. Sa variation est représentée sur la figure 15. Elle suit approximativement la loi $\rho = Bf^{-0,25}$ quand la fréquence f passe de 100 Hz à 100 kHz ($B = 4,4 \cdot 10^7$)

- Etude de la permittivité relative complexe

Dans le même domaine de fréquence (100 Hz - 5 MHz) la partie réelle ϵ'_r de la permittivité relative complexe décroît de $3,9 \cdot 10^2$ à 26 et la partie imaginaire ϵ''_r de $1,4 \cdot 10^3$ à 3 (figure 16).

La courbe $\epsilon''_r = F(f)$ ne présentant pas de maximum il n'y a pas de temps de relaxation diélectrique dans le domaine de fréquences exploré.

La figure 17 dans laquelle on a reporté en représentation logarithmique les résultats, nous montre que la variation de ϵ'_r et ϵ''_r

en fonction de la fréquence est linéaire.

La partie réelle suit une loi de la forme $Af^{-0,5}$ quand la fréquence f est comprise entre 10^2 et $2 \cdot 10^4$ Hz (avec $A = 3,8 \cdot 10^3$).

La partie imaginaire ϵ''_r est de la forme $Cf^{-0,75}$ quand la fréquence f croît de 10^2 à $5 \cdot 10^5$ Hz (avec $C = 4,1 \cdot 10^4$).

La représentation de ϵ''_r en fonction de ϵ'_r donne une droite dans le domaine de fréquences $5 \cdot 10^2$ Hz - $5 \cdot 10^6$ Hz (figure 18).

Ces résultats montrent que nous n'avons pas de mécanisme de conductivité électronique; ils laissent supposer au contraire un mécanisme de conductivité ionique.

3) Interprétation

Les résultats obtenus précédemment sont bien en accord avec l'interprétation théorique de la conductivité ionique donnée par différents auteurs.

R. GOFFAUX (83) a fait le calcul théorique de la variation de la susceptance S (partie imaginaire de l'admittance complexe) en fonction de la fréquence dans le cas d'une migration ionique.

Pour simplifier le problème, il formule les hypothèses suivantes :

- La distribution du potentiel dans les barrières superficielles est régie par les ions les moins mobiles, fixés et distribués uniformément dans le volume de l'échantillon.

- Le courant ionique est dû aux ions les plus mobiles.

Il montre alors que la variation de la susceptance S en fonction de la fréquence est régie par une loi semi-quadratique : la variation de ϵ''_r en fonction de la fréquence suit donc une loi inverse d'une loi semi-quadratique.

La partie réelle ϵ'_r de la forme $Af^{-0,5}$ (fig. 17) précédemment trouvée est donc bien en accord avec l'hypothèse d'une migration ionique.

Ce résultat est à rapprocher du travail de M. HANSS (84) sur les propriétés diélectriques de solutions de polyélectrolyte ; il trouve en effet une variation de la forme $Af^{-0,5}$ de la constante diélectrique ϵ'_1 de l'acide désoxyribonucléique en solution en fonction de la fréquence.

D'autre part R. GOFFAUX (83) a aussi calculé théoriquement

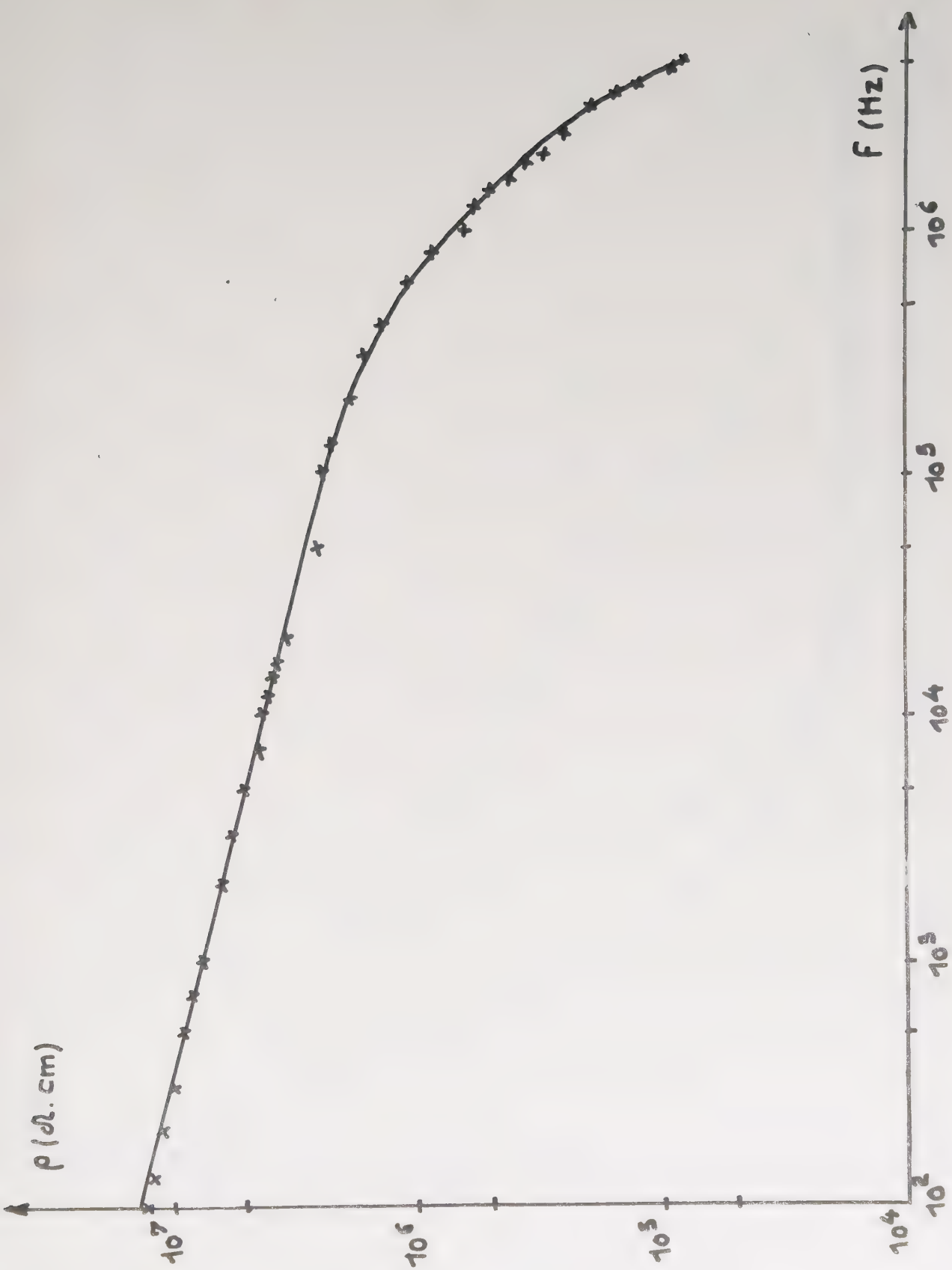


FIGURE 15 - Courbe de la variation de la résistivité en fonction de la fréquence.

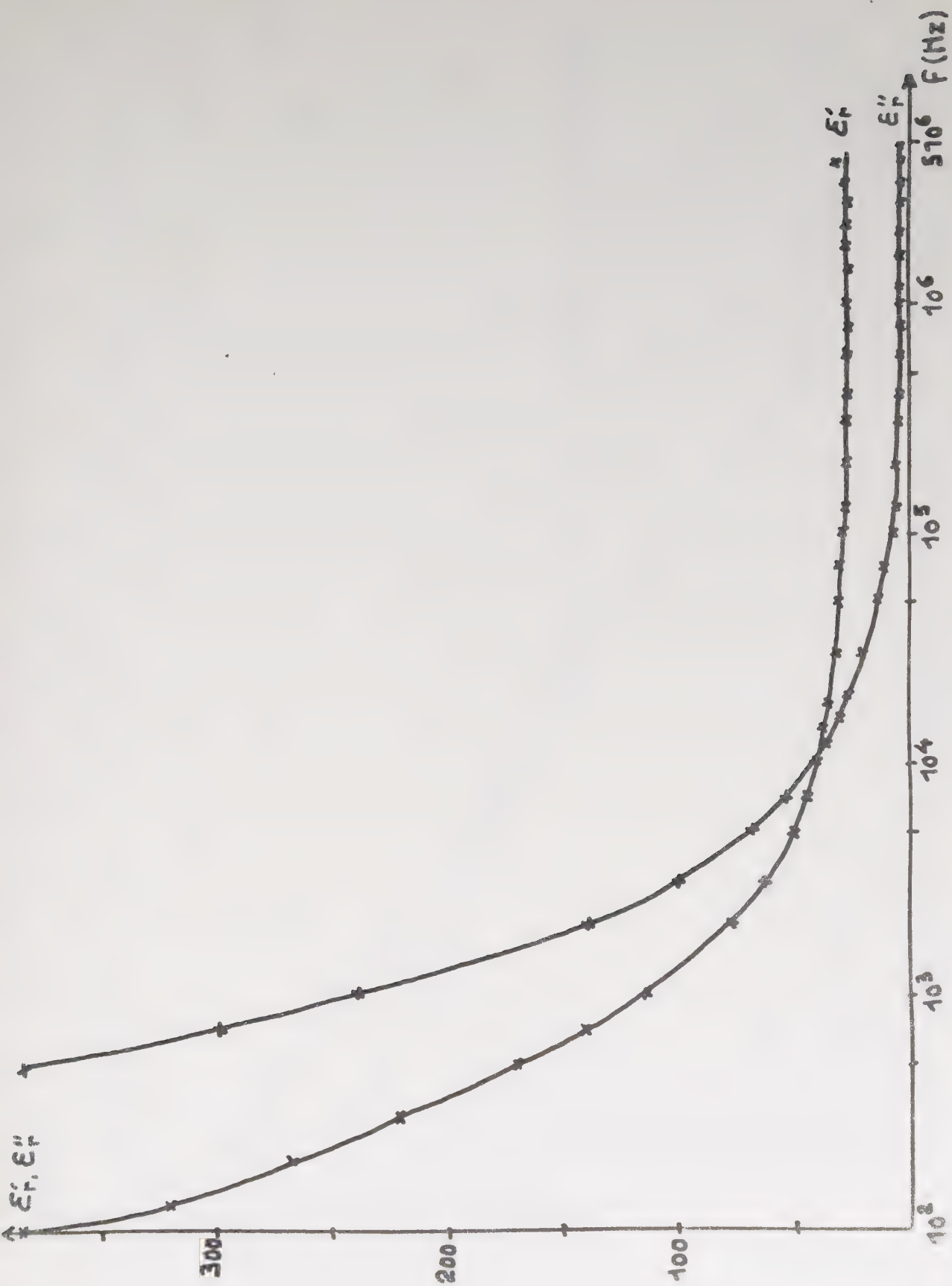


Figure 16 - courbes des variations de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence.

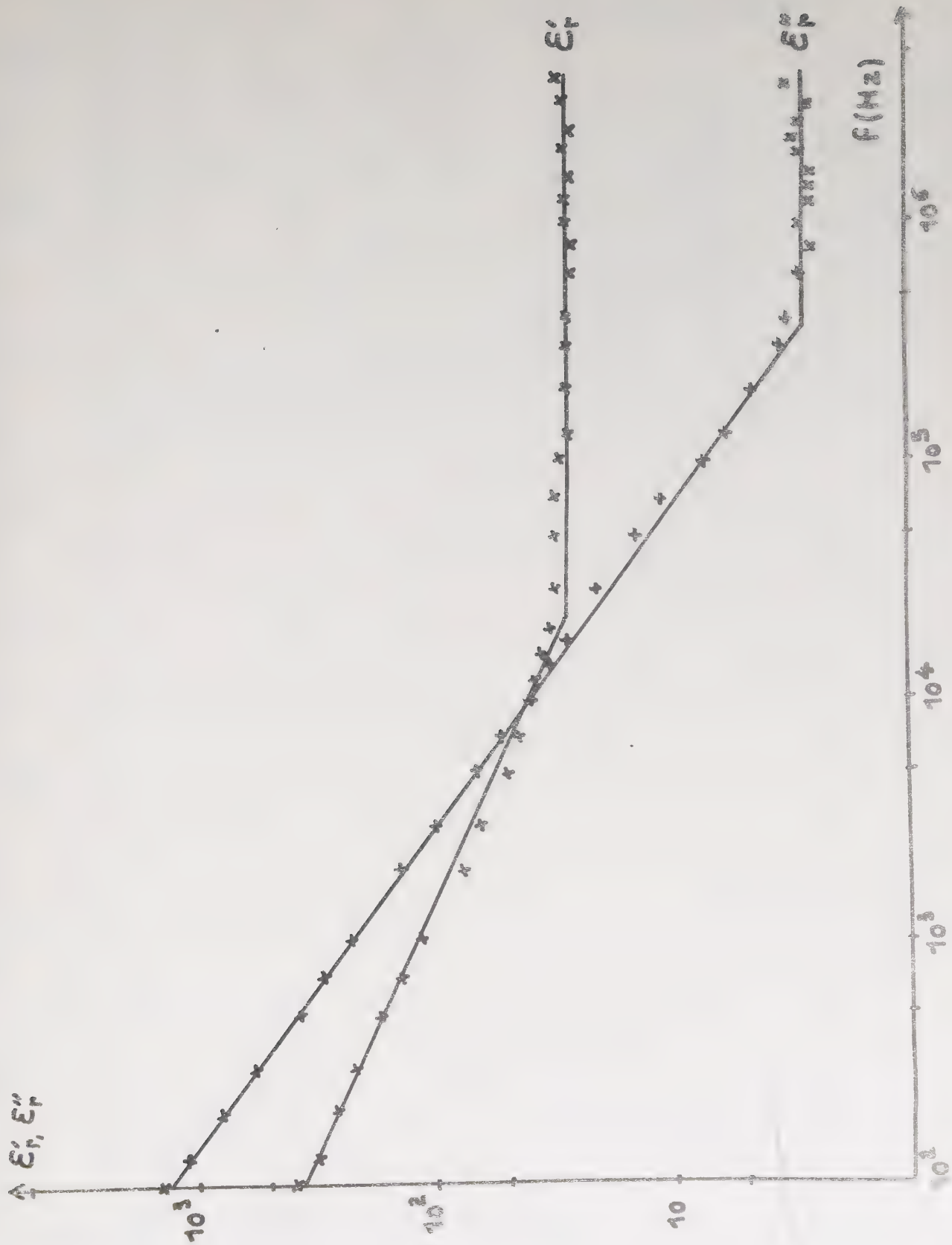


FIGURE 17 - Courbes des variations de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence.

ϵ_r'

$$5 \cdot 10^2 < F(\text{Hz}) < 5 \cdot 10^6$$

400

350

300

250

200

150

100

50

10

 ϵ_{∞}

50

100

150

 ϵ_r'

FIGURE 18 - Courbe de la variation de ϵ_r'' en fonction de ϵ_r'

la relation existant entre les composantes ϵ'_r et ϵ''_r de la permittivité relative complexe dans le cas d'une migration ionique : c'est une relation linéaire.

L'examen de la figure 18 montre que nous avons effectivement une relation linéaire entre ϵ'_r et ϵ''_r pour le polysulfonimide ce qui nous permet encore de lui attribuer une conduction ionique.

L'étude des propriétés électriques en courant alternatif prouve que le polysulfonimide est un semi-conducteur de type p et qu'il y a de forte présomption pour que le type de conductivité soit ionique. Pour confirmer ce mécanisme nous avons effectué les mesures électriques du polymère en courant continu.

B) Etude des propriétés électriques en courant continu

1) Résultats obtenus

Les mesures effectuées en courant continu à température ambiante montrent que la résistivité varie au cours du temps à partir de l'application du champ électrique pour se stabiliser à un palier (fig. 19).

Cette variation peut être approximativement représentée par une fonction de la forme :

$$\rho = A t^n$$

Cette loi n'est valable que dans un domaine déterminé du temps.

Les résultats obtenus pour différents champs électriques appliqués sont reportés dans le tableau ci-après, (ρ est exprimé en $\Omega \text{ cm}$).

Champ appliqué EV/cm	Domaine de validité temps en mn	A	n
15,8	1 - 100	$1,1 \cdot 10^9$	0,2
99,5	1 - 15	$1,4 \cdot 10^8$	0,4
490	6 - 40	10^7	0,5

Si l'on supprime le champ électrique il apparaît un courant de décharge (de sens opposé au courant de charge) dont la variation de l'intensité en fonction du temps peut être représentée approximativement par une loi de la forme :

$$i = A't^{-n'} \quad (\text{fig. 20})$$

Les résultats obtenus correspondant à la validité de la loi sont reportés dans le tableau ci-dessous (l'intensité i est exprimée en ampère).

Champ appliqué EV/cm	Domaine de validité temps en mn	A'	n'
15,2	0,1 - 2	$2,2 \cdot 10^{-9}$	0,4
99,5	1 - 100	$2,1 \cdot 10^{-8}$	0,4
490	1 - 100	$1,4 \cdot 10^{-7}$	0,4

Enfin en courant continu, la résistivité maximale varie avec le champ électrique appliqué. Elle passe de $6,6 \cdot 10^{10}$ à $7,7 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ suivant une loi puissance en fonction du champ électrique appliqué, celui-ci variant de 2,7 à 490 V/cm (fig. 21).

2) Interprétation

Les résultats précédents sont bien en accord avec ceux obtenus en courant alternatif. En effet, l'existence d'un courant de charge et de décharge étaye bien l'hypothèse d'une conduction ionique; sous l'action du champ électrique les ions s'accumulent aux électrodes et un équilibre s'établit lorsque le courant de conduction ionique (dû au champ) est exactement compensé par le courant de diffusion (dû à la redistribution des ions accumulés par le champ vers le volume de l'échantillon). Nous obtenons alors le palier et la résistance reste constante.

L'accumulation d'ions par le matériau entraîne une polarisation de celui-ci. Cette polarisation donne naissance à un courant de décharge (de sens opposé au courant de charge) lorsque les bornes de l'éprouvette sont mises en court-circuit.

Ces résultats sont analogues à ceux de L. T. YU pour les polyamides synthétiques (56) et à ceux de KING et MEDLEY (20)(72) et

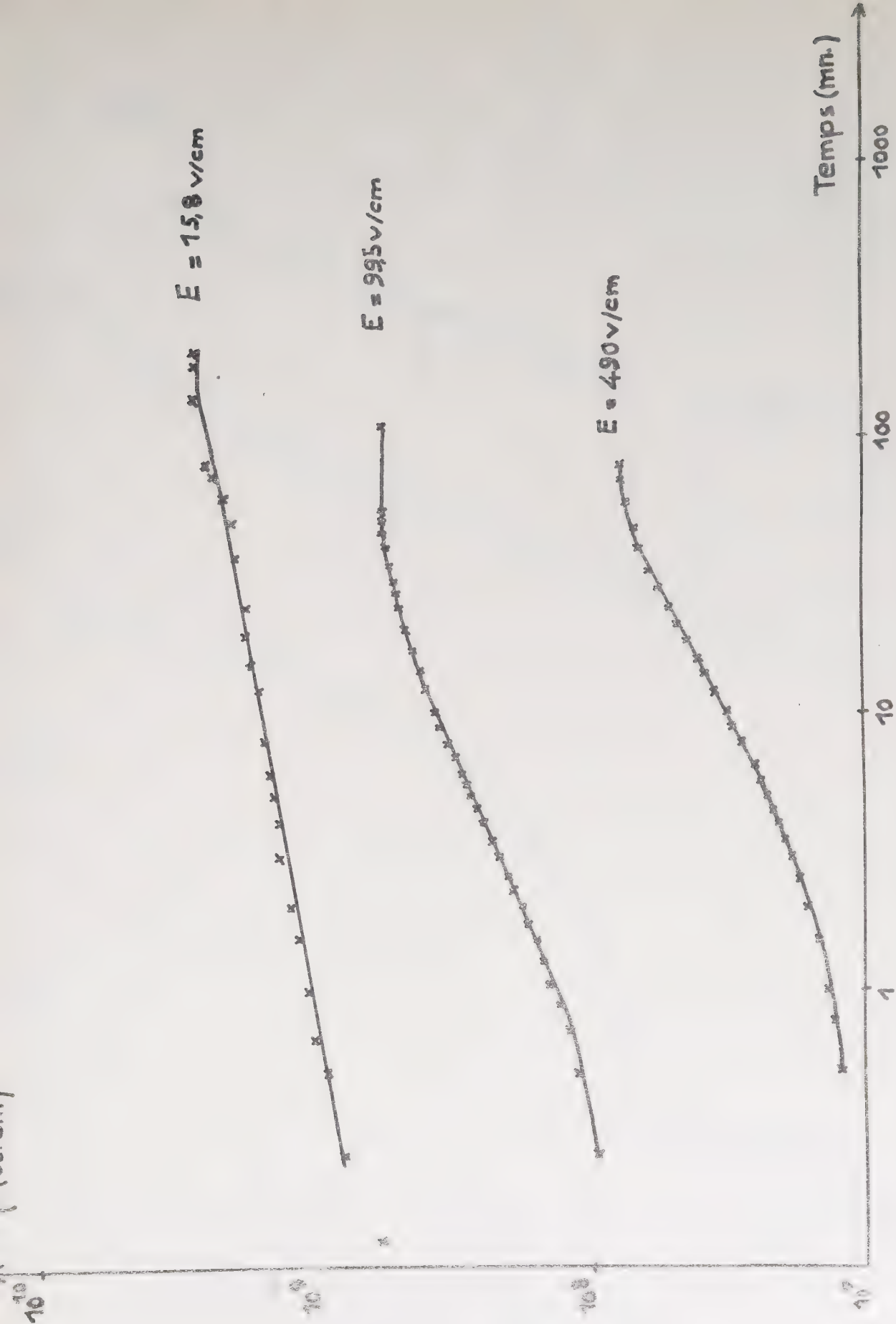


FIGURE 19 - Courbes des variations de la résistivité en fonction du temps.

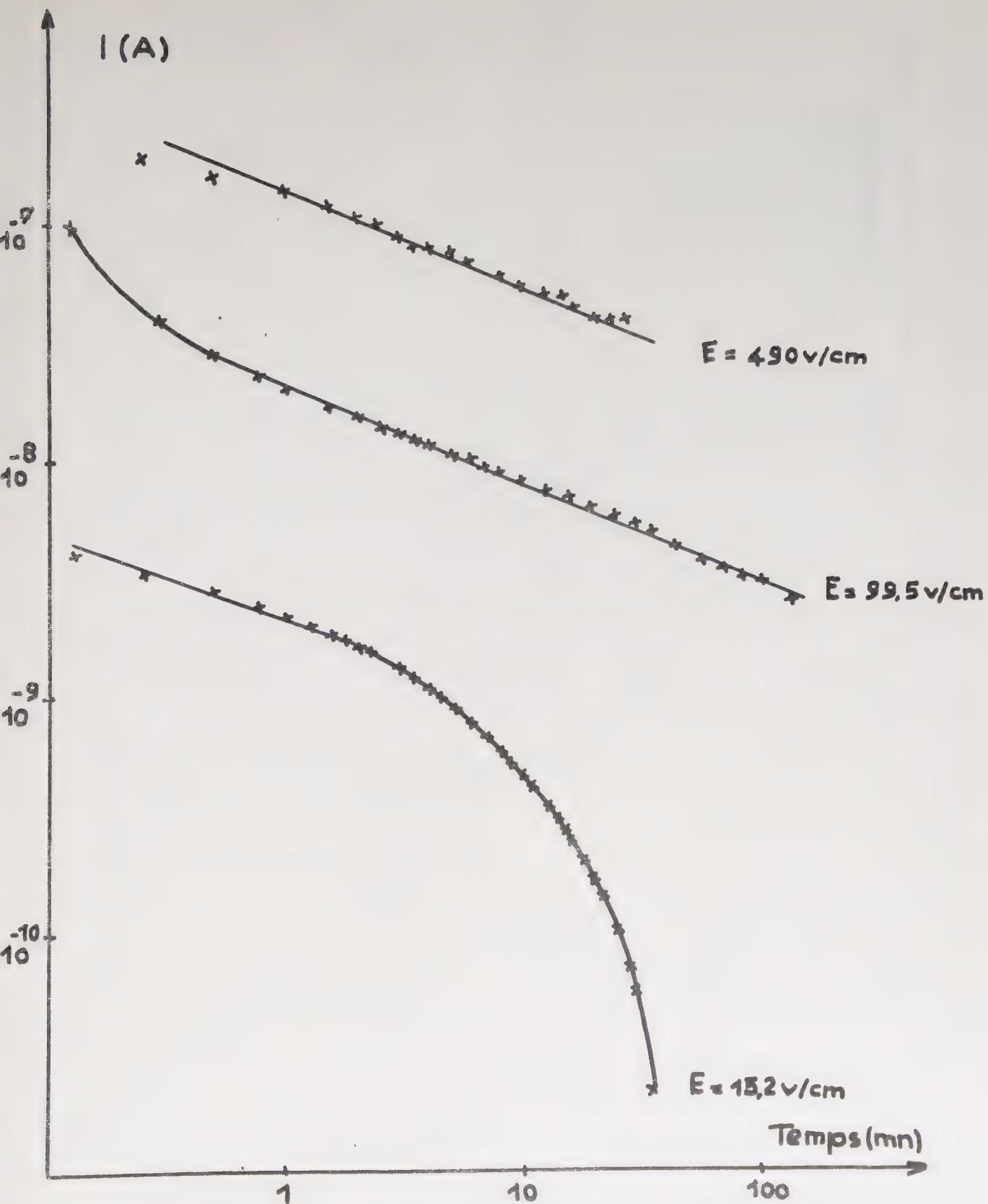


FIGURE 20 - Courbes des variations de l'intensité du courant de décharge.

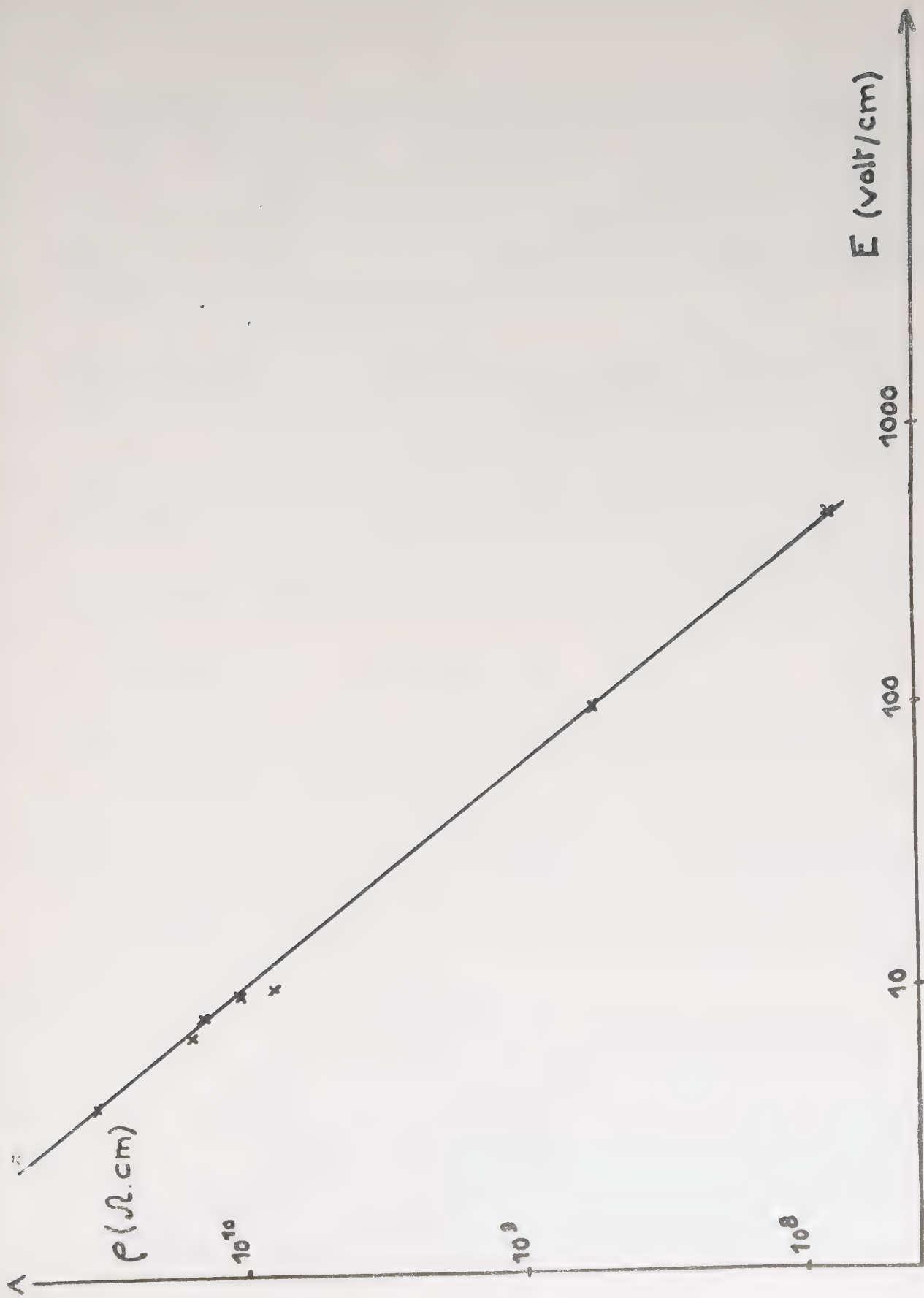


FIGURE 2.1 Courbe de la variation de ρ en fonction du champ électrique appliqué

B. ROSENBERG (85) pour les protéines. Ils sont à rapprocher des travaux de L. K. H. VAN BEEK pour le sulfate de lithium $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (86)(87).

D'autre part, en partant toujours de l'hypothèse suivant laquelle il n'y a qu'une seule espèce ionique mobile, R. GOFFAUX (83), en supposant aussi pour simplifier les calculs que la distribution des ions mobiles est en équilibre avec le champ appliqué au moment où se développe la décharge, démontre que le courant ionique de décharge suivrait une loi de la forme $\text{At}^{-0,5}$ pour les temps assez longs.

Ce résultat est assez bien en accord avec celui obtenu pour le polysulfonimide pour lequel le courant de décharge varie dans un domaine assez large du temps suivant une loi approximative de la forme $\text{At}^{-0,4}$.

Enfin la diminution de la résistivité constatée lorsque le champ électrique appliqué augmente, est en accord avec l'hypothèse d'une migration ionique. En effet sous l'action d'un champ appliqué plus fort la mobilité des ions devient plus importante et la résistivité du matériau diminue.

Tous les résultats obtenus en courant continu sont donc bien en accord avec ceux obtenus en courant alternatif pour étayer l'hypothèse d'une conduction ionique.

II - MECANISME DE LA CONDUCTIVITE - ROLE DE L'EAU

Nous avons vu précédemment que l'on pouvait raisonnablement admettre que le mécanisme de conductivité dans le cas présent est de type ionique. Nous avons voulu voir quel est le rôle de l'eau dans ce mécanisme de conductivité. Pour cela nous avons mesuré la résistivité du produit à différentes teneurs en eau en courant alternatif et en courant continu.

A - Résultats obtenus

1) Etude des propriétés électriques en courant alternatif

a/ Mesure de la résistivité :

L'examen de la fig. 22 représentant la variation de la résistivité à 1 kHz sous une tension de sortie du générateur de 30 volts à température ambiante en fonction de la teneur en eau du polymère montre que la présence d'eau diminue considérablement la résistivité de celui-ci. Elle varie de $7,7 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ à 10^{-5} torr à $4,8 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ quand le polymère

contient environ 19 % d'eau (pourcentage en poids par rapport au polymère sec).

Jusqu'à une teneur en eau H de 5 % environ ce qui correspond à une molécule d'eau pour six motifs de base, la loi de variation est assez bien représentée par une fonction de la forme :

$$\rho = D \cdot H^{-1,3} \quad \text{avec } D = 4,4 \cdot 10^4 \, \Omega \cdot \text{cm} \quad (\text{fig. 22})$$

Il est à noter que la résistivité ne varie pas lorsque l'on fait varier la tension de sortie du générateur entre 30 volts et 3 volts. Pour des tensions inférieures à 3 volts il n'est plus possible de faire de mesure car la tension appliquée est trop faible.

Si l'on part du polymère séché sous vide et qu'on le mette sous atmosphère humide, par exemple, sous une pression de vapeur d'eau de 27 torr, il absorbe de l'eau. La variation de sa résistivité en fonction du temps est représentée sur la fig. 23. Cette courbe montre tout comme celle de la fig. 22 qu'une très faible teneur en eau du polysulfinimide fait baisser la résistivité d'une manière considérable (elle passe de $7,7 \cdot 10^6$ à $5 \cdot 10^4 \, \Omega \cdot \text{cm}$ en 3 mn).

Si l'on sèche l'échantillon sous vide, la loi de variation de sa résistivité en fonction du temps est représentée sur la fig. 24. On atteint après deux jours de pompage un vide de 10^{-5} torr, la résistivité de l'échantillon est alors la même que celle obtenue précédemment pour l'échantillon sec.

Quand le polymère contient environ 19 % d'eau (teneur maximale permettant encore une mesure sur le polymère solide) sa résistivité décroît de $8,85 \cdot 10^3$ à $3,6 \cdot 10^2 \, \Omega \cdot \text{cm}$ quand la fréquence croît de 10^2 Hz à 5 MHz (fig. 25).

b/ Mesure de la permittivité relative complexe

Les variations de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la teneur en eau du polymère sont représentées sur la fig. 26.

Sous une pression de vapeur d'eau constante de 27 torr les courbes de la variation de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction du temps (fig. 23) ont bien entendu la même allure que les courbes obtenues précédemment pour la résistivité.

Il en est de même des courbes de variation de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction du temps (fig. 24) lorsque l'on dégaze l'échantillon.

Enfin lorsque le polymère contient environ 19 % d'eau la

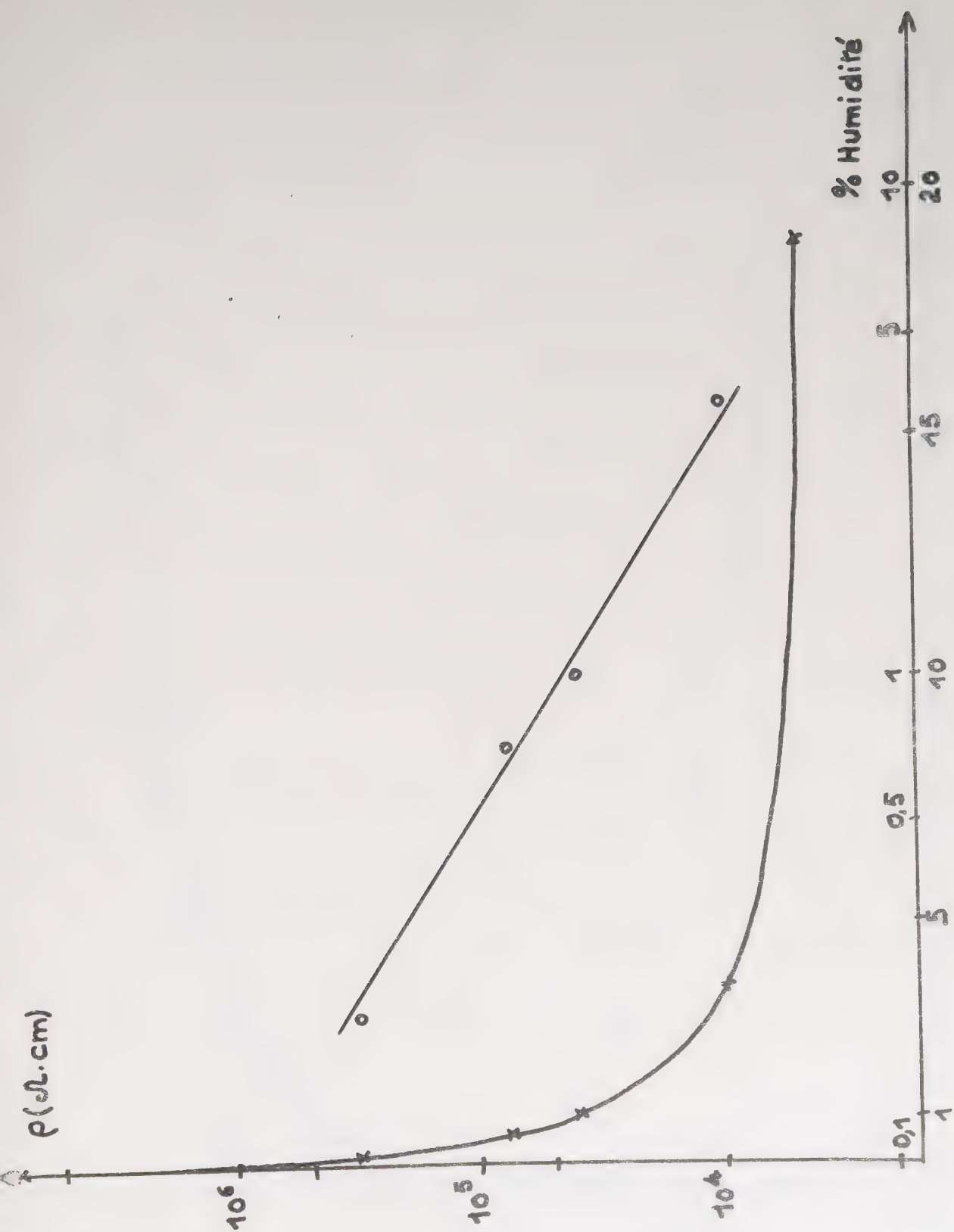


Figure 22 - Courbe de la variation de ρ en fonction de la teneur en eau.

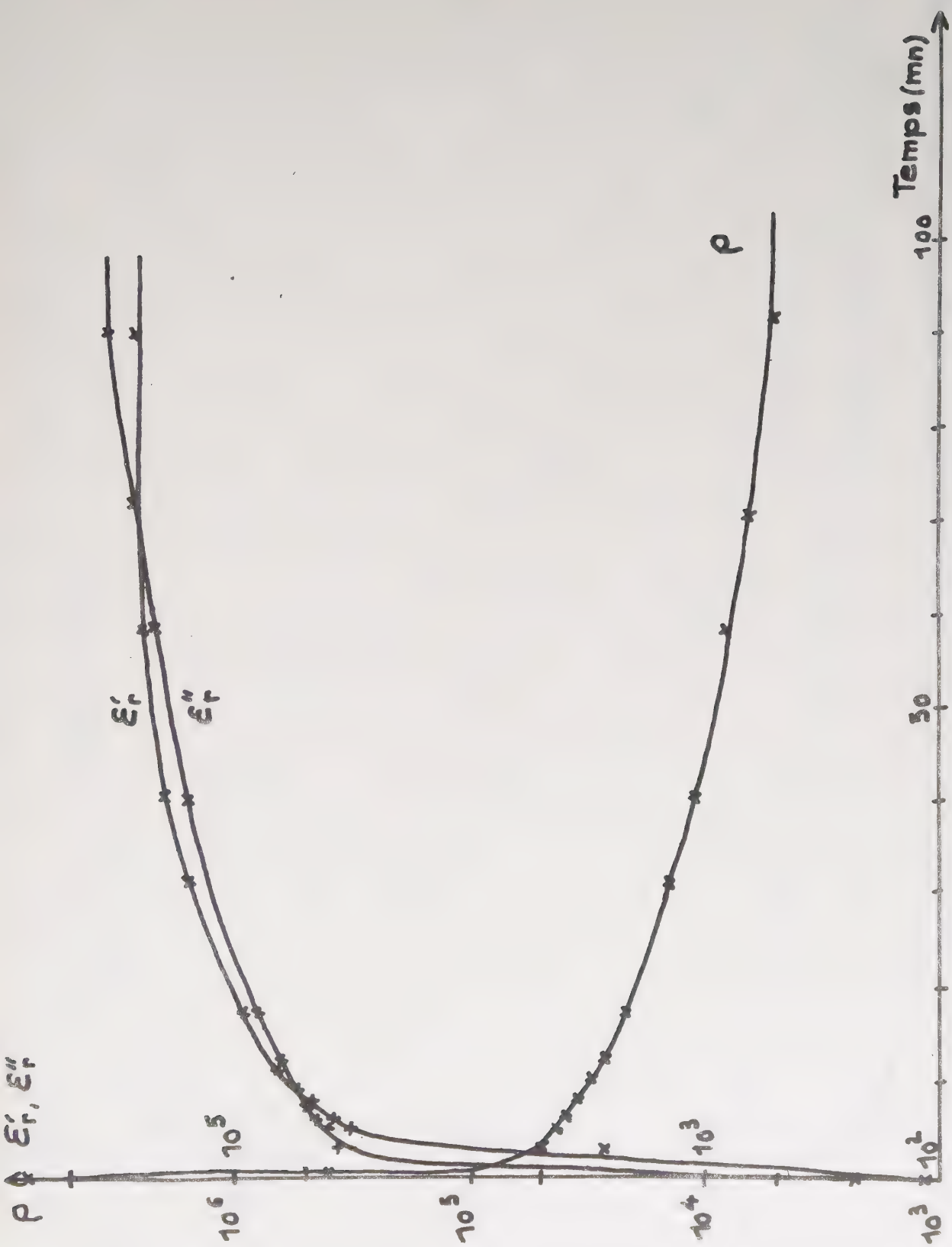


FIGURE 23 - Courbes des variations de ρ , E' , et E'' en fonction du temps.

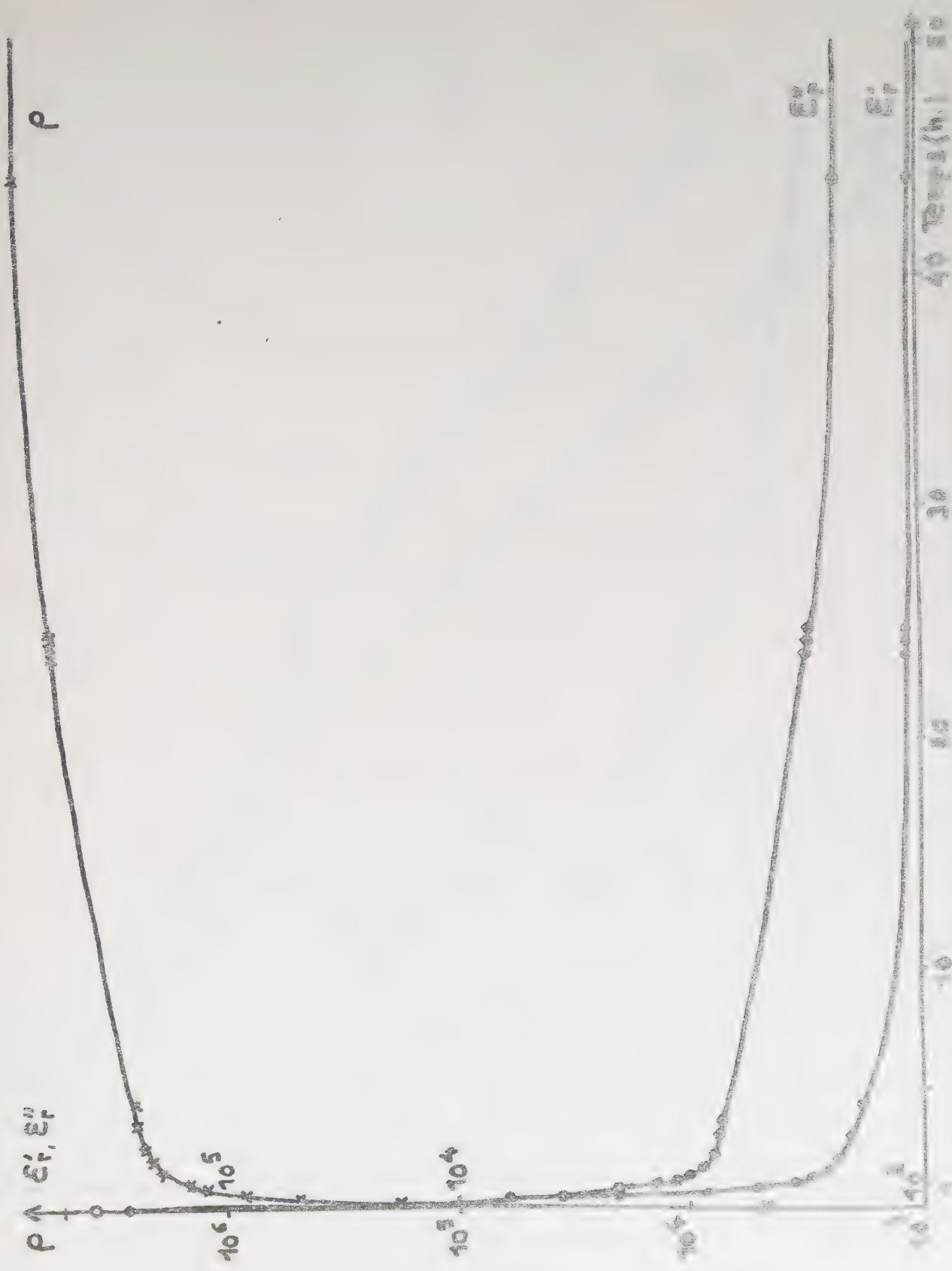


FIGURE 24 - Courbes des variations de ρ , ϵ' et ϵ'' en fonction du temps.

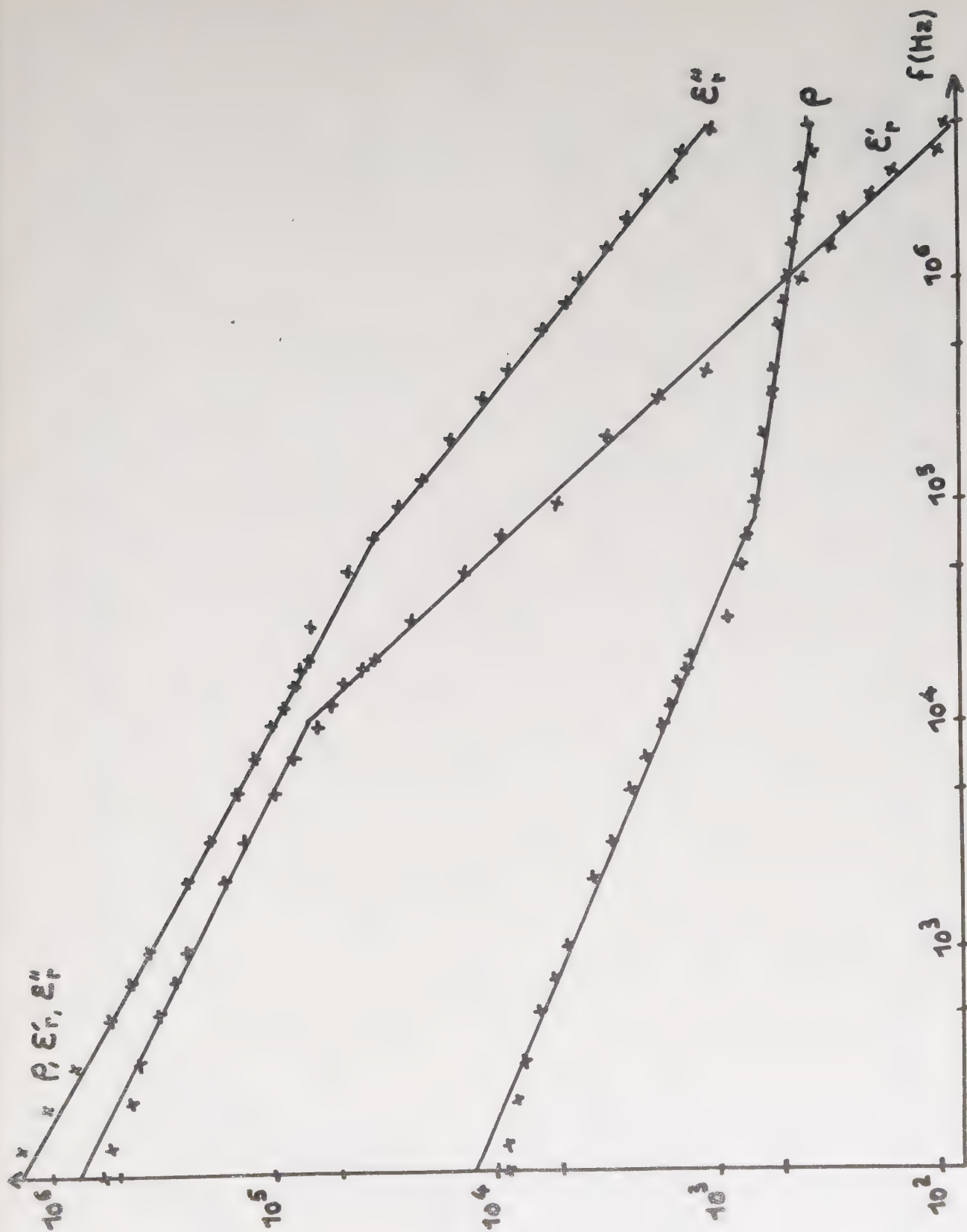


FIGURE 25 - Courbes des variations de ρ , ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence.

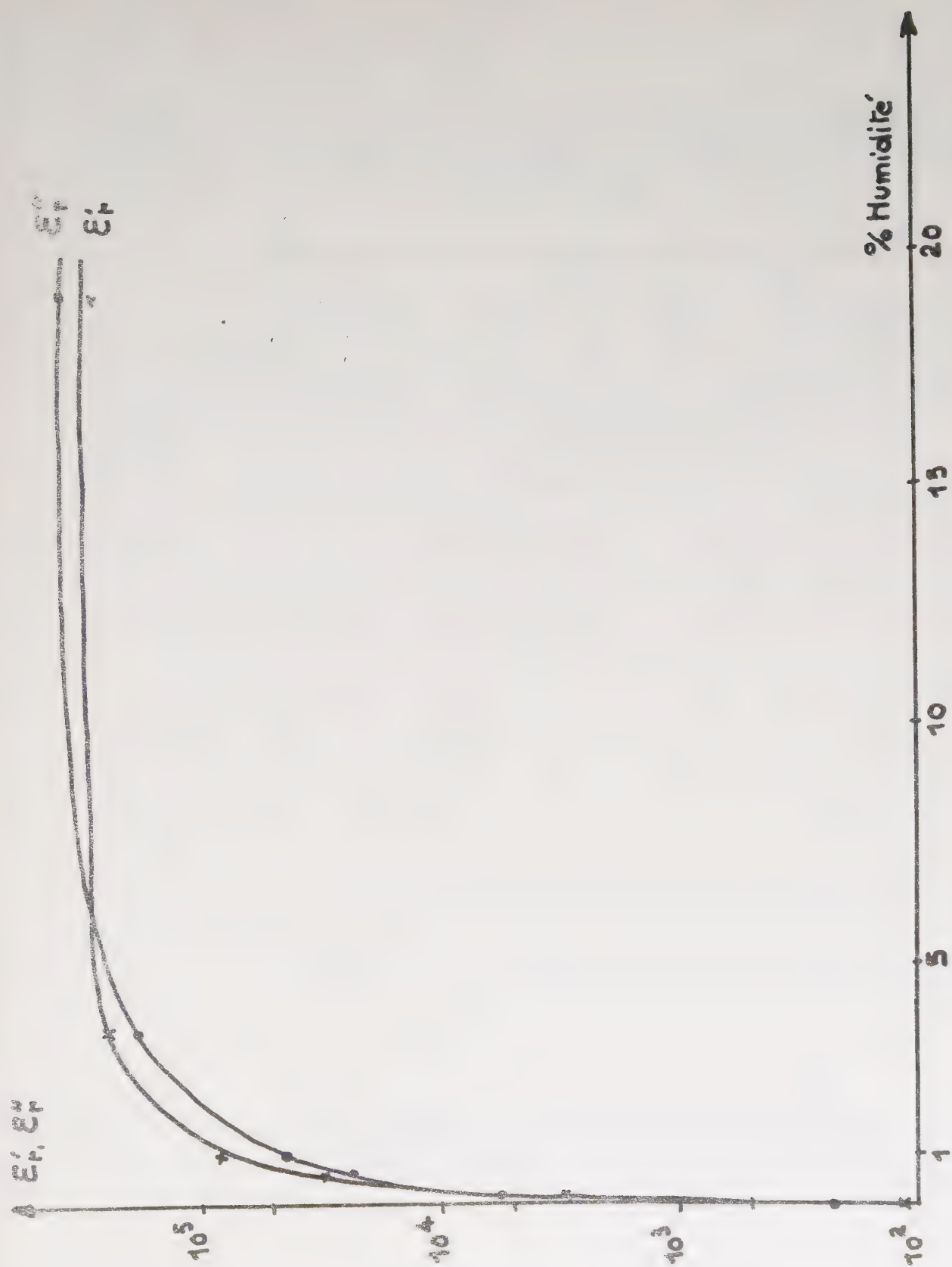


FIGURE 26 - Courbes des variations de ϵ' et de ϵ'' en fonction de la teneur en eau.

composante réelle ϵ'_r de la permittivité relative complexe décroît de $5,8 \cdot 10^5$ à 91 et la composante imaginaire ϵ''_r de $2 \cdot 10^6$ à $9,8 \cdot 10^2$ dans le domaine de fréquences 100 Hz - 5 MHz (fig. 25).

2) Etude des propriétés électriques en courant continu

Pour une teneur en eau de 19 % environ la résistivité du polymère suit toujours une loi de la forme $\rho = A_I t^{n_I}$, valable dans un domaine limité du temps, mais l'équilibre est atteint beaucoup plus rapidement (fig. 27). Comme on le voit sur la figure, la résistivité maximale correspondant à cet équilibre est la même pour les champs électriques appliqués considérés.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après lorsque ρ est exprimé en $\Omega \cdot \text{cm}$

Champ appliqué E V/cm	Domaine de validité temps en mn	A_I	n_I
9,9	0,1 - 4	$8,5 \cdot 10^4$	0,12
8,4	0,1 - 3	$9,1 \cdot 10^4$	0,11
7,0	0,1 - 2	$9,2 \cdot 10^4$	0,11
5,6	0,1 - 1,5	$9,6 \cdot 10^4$	0,10
4,2	0,1 - 1	$9,8 \cdot 10^4$	0,09

Il est à noter que la résistivité maximale ne varie pas avec le champ électrique appliqué pour des champs électriques inférieurs à 50 V/cm (fig. 28).

L'intensité du courant de décharge suit, là aussi, une loi de la forme :

$$i = A'_I t^{-n'_I}$$

valable dans un domaine limité du temps (fig. 29). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après (l'intensité i étant exprimée en ampères) :

Champ appliqué E V/cm	Domaine de validité temps en mn	A'_I	n'_I
100	0,5 - 6	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,50
8,4	0,5 - 5	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,44
7,0	1 - 5	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,57
5,6	1 - 5	$8,5 \cdot 10^{-6}$	0,55
4,2	0,6 - 2	$6 \cdot 10^{-6}$	0,50

Il est à remarquer toutefois que si l'on sèche à nouveau l'échantillon sous vide on retrouve les mêmes résultats que ceux obtenus précédemment sur l'échantillon sec.

Les mesures électriques du polysulfonimide maintenu dans un état hygroscopique constant confirment donc le type ionique de conduction et montrent le rôle essentiel joué par l'eau sur le mécanisme de conduction.

B - Interprétation

Nous avons vu précédemment que le polysulfonimide est un semi-conducteur de type p et qu'il a une conductivité ionique. Ces deux conclusions laissent présumer une conduction par ions positifs. D'autre part nous avons vu le rôle essentiel joué par l'humidité sur la résistivité du produit. Comme l'allure générale des différentes courbes obtenues est la même que le produit soit étudié sous vide (10^{-5} torr) ou maintenu dans un état hygroscopique donné, une explication satisfaisante du phénomène de conductivité ionique par ions positifs pourrait être avancée en supposant que, même dans le cas du polymère séché sous vide, il existe des molécules d'eau absorbées. Les ions de conduction seraient alors les protons provenant de la dissociation des espèces acide-base contenues dans le matériau constitué par l'ensemble des molécules d'eau et du polymère.

Cette hypothèse expliquerait l'allure de la courbe de la fig. 22 : une augmentation du nombre des molécules d'eau entraîne une augmentation des protons d'où une diminution de la résistivité.

Elle est aussi en accord avec les hypothèses émises par R. GOFFAUX pour faire ses calculs théoriques dans le cas d'une migration ionique ; en effet :

- le courant ionique est dû aux protons qui sont les ions les plus mobiles,

- I E = 39 v/cm
- II E = 84 v/cm
- III E = 80 v/cm
- IV E = 56 v/cm
- V E = 42 v/cm

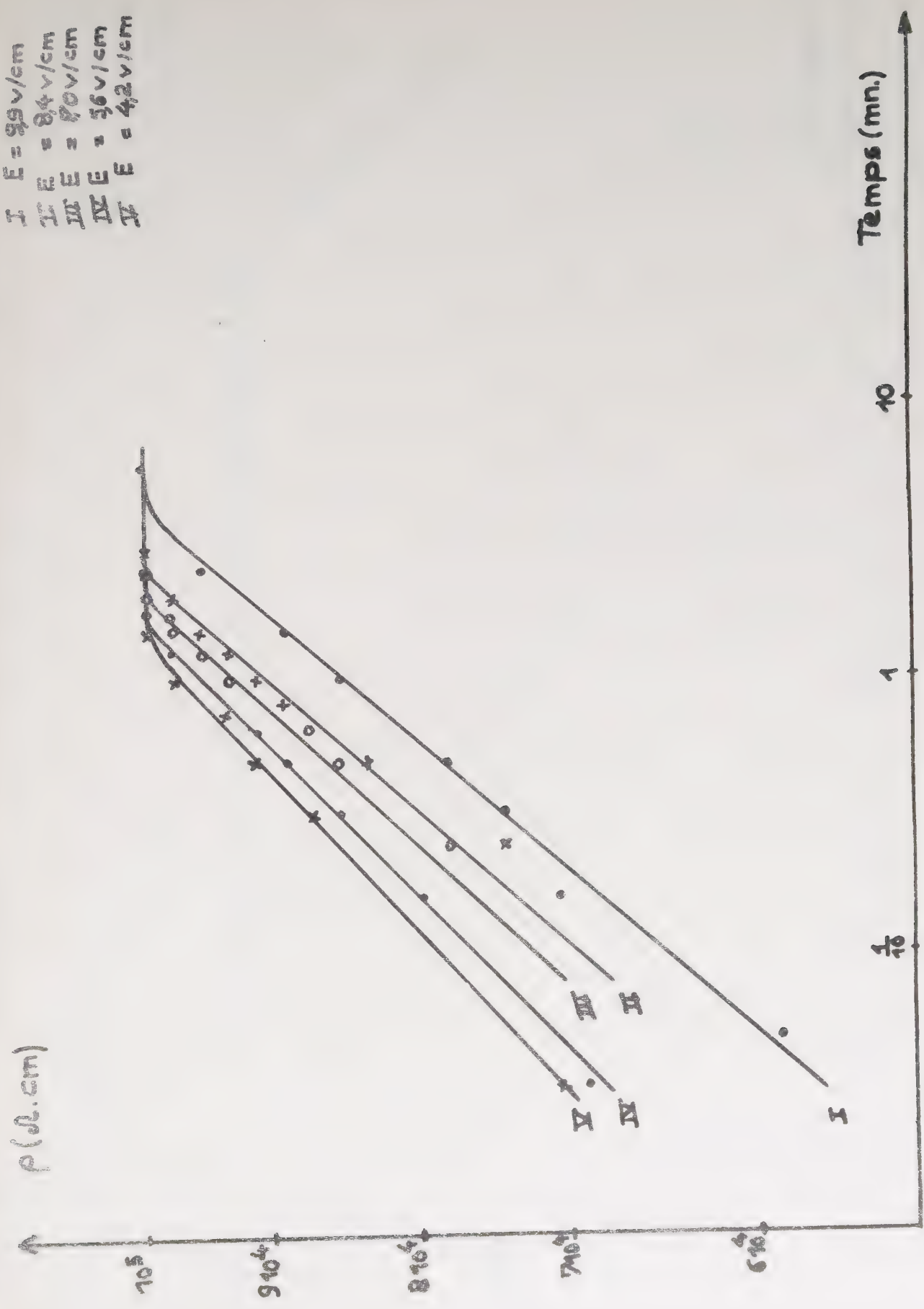


FIGURE 27 - Courbes des variations de la résistivité en fonction du temps.

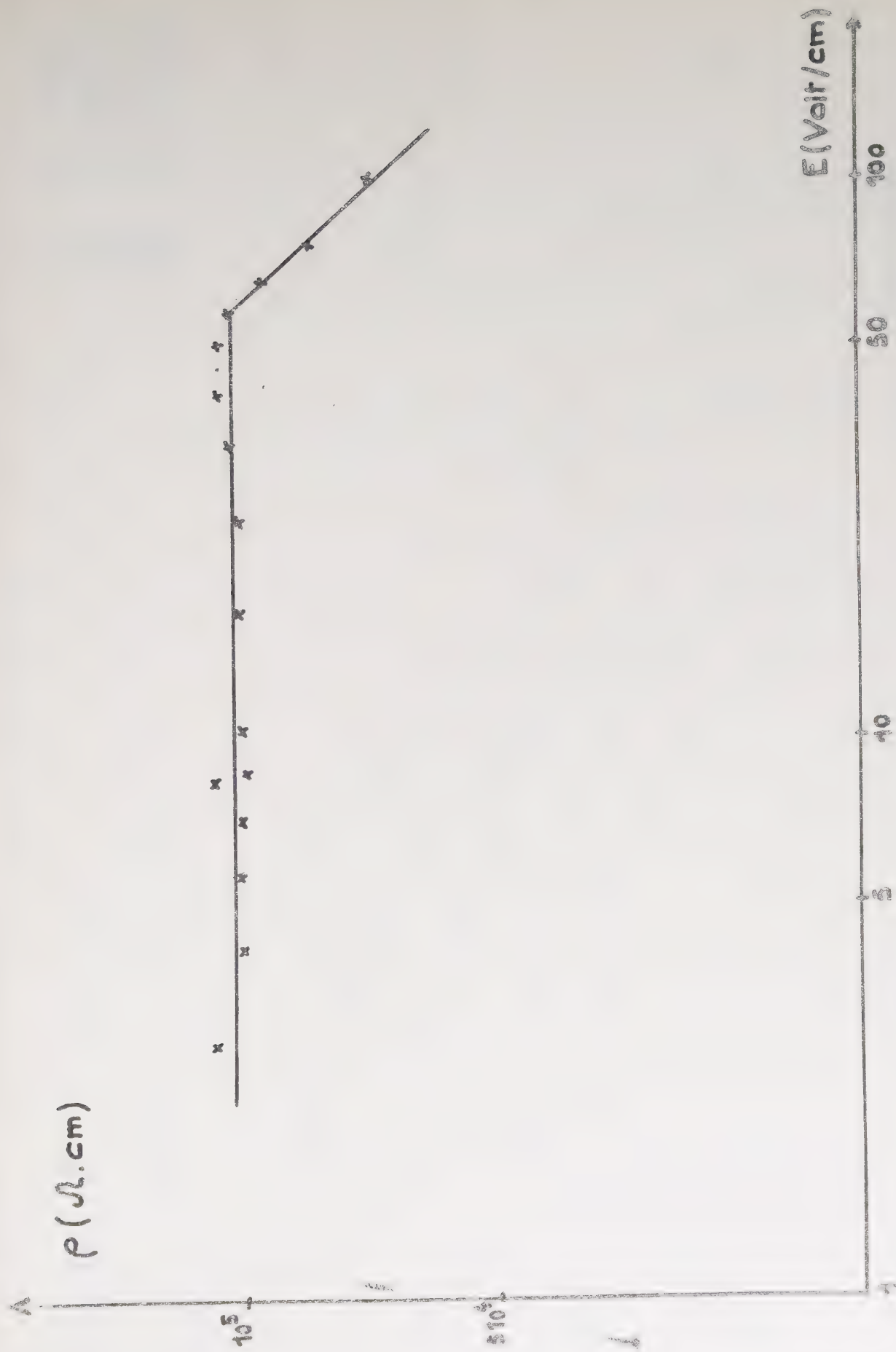


FIGURE 28 - Courbe de la variation de ρ en fonction du champ électrique appliqué

I
 II
 III
 IV
 V

$E = 100 \text{ V/cm}$
 $E = 84 \text{ V/cm}$
 $E = 70 \text{ V/cm}$
 $E = 56 \text{ V/cm}$
 $E = 42 \text{ V/cm}$

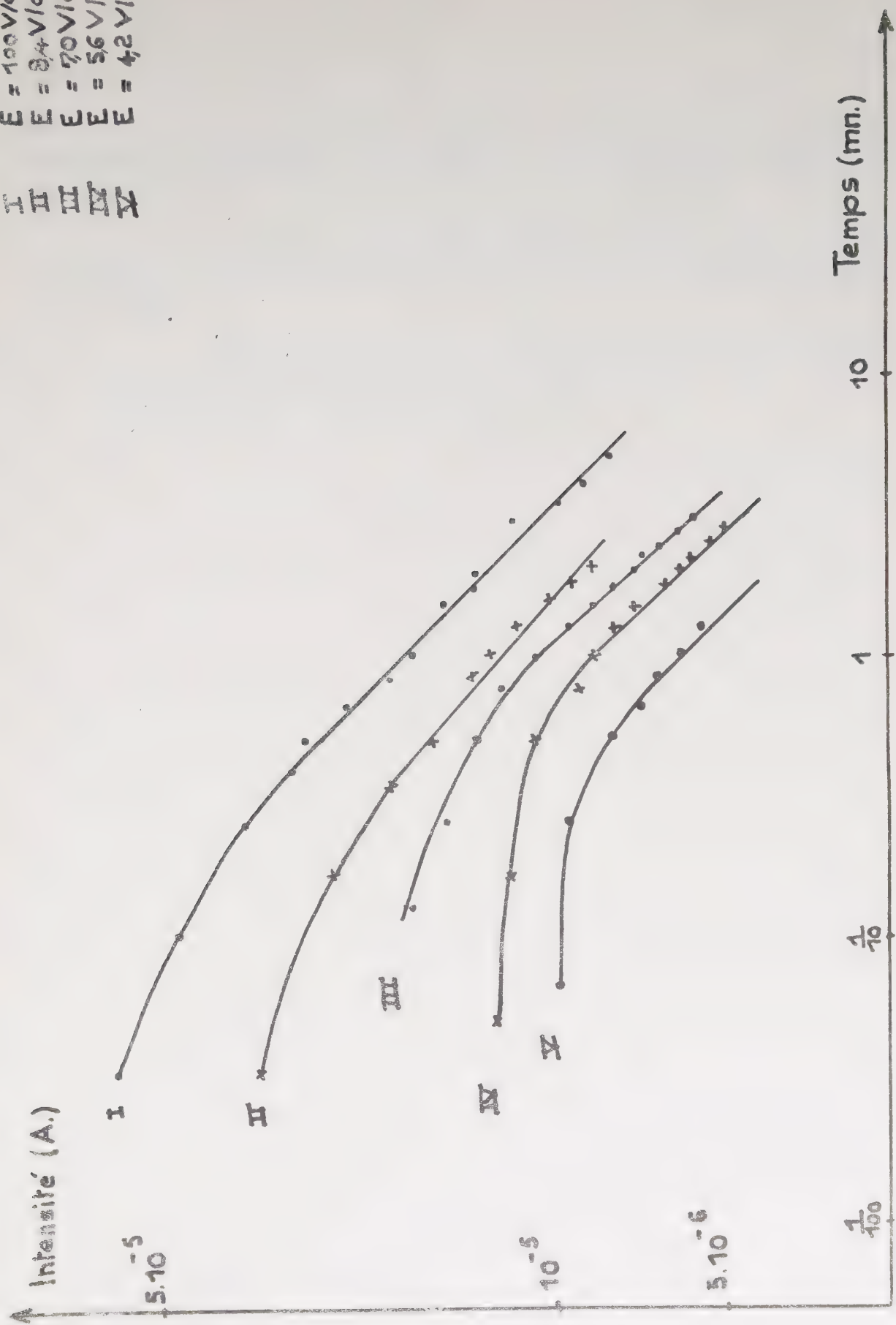


FIGURE 29 - Courbes des variations de l'intensité du courant de décharge.

- les ions les moins mobiles sont constitués par les macroanions que l'on peut considérer comme fixes (car gros par rapport aux protons) et distribués uniformément dans le volume de l'échantillon.

Il était donc bien justifié d'appliquer les calculs de R. GOFFAUX précédemment cités au cas du polysulfinimide pour démontrer par comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus que sa conductivité est du type ionique.

Nous allons nous efforcer de mettre en évidence les protons de conduction par des méthodes physiques appropriées et nous essaierons de préciser le mécanisme exact du phénomène.

CHAPITRE V

MISE EN EVIDENCE DES PROTONS - DISCUSSION d'UN MECANISME DE CONDUCTION

I - MISE EN EVIDENCE DES PROTONS

1) Expérience préliminaire

Si la conduction est protonique, sous l'action d'un champ électrique, les protons doivent aller à la cathode et si ce champ est suffisamment fort pour leur faire vaincre la barrière de potentiel à la surface, ils doivent la traverser et se dégager sous forme d'hydrogène.

Pour mettre en évidence un éventuel dégagement de gaz, nous avons conçu la cellule schématisée sur la figure 30 a : la pastille de polysulfonimide est coincée entre deux tubes de verre contenant du mercure formant électrodes. Après avoir vérifié qu'il n'y a aucune bulle de gaz de part et d'autre de la pastille, nous appliquons un champ électrique de 1000 V/cm.

Une demi-heure environ après le début de la manipulation, il apparaît des petites bulles gazeuses à la cathode, alors qu'il ne se forme rien à l'anode. Ces bulles grossissent et sont nettement visibles quand on supprime le champ électrique appliqué 5 heures après le début de l'expérience. D'autre part, la résistance de l'échantillon a été multipliée par un facteur 5 entre le début et la fin de la manipulation ; ce qui est bien en accord avec l'hypothèse d'une "déprotonisation" de l'échantillon qui devient de moins en moins conducteur.

Il est à noter que si nous inversons la polarité des électrodes, les bulles de gaz se dégagent toujours bien à la cathode alors qu'il ne se forme rien à l'anode. Il s'agit donc bien d'un gaz dû à la migration d'une espèce d'ions positifs.

2) Caractérisation du gaz obtenu

Nous avons essayé de caractériser le gaz obtenu ; pour cela nous avons construit la cellule représentée sur la fig. 30 b. L'anode est

métallique alors que la cathode est constituée par du mercure. Le tube en verre a exactement le diamètre de la pastille de telle façon que le mercure constituant la cathode ne touche pas l'anode. Pour éviter encore cette éventualité le diamètre de l'anode est inférieur au diamètre de la cathode de façon à pouvoir entourer l'anode de téflon qui évite le contact de celle-ci avec quelques gouttelettes de mercure qui pourraient s'introduire entre le tube de verre et la pastille de polymère.

L'analyse du gaz a été réalisée avec un spectrographe de masse ATLAS type M 86.

On branche la cellule sur l'appareil et on fait le vide dans celle-ci. La résistance du polymère est de l'ordre de 10^4 ohms. On règle le spectrographe de masse sur le pic de l'hydrogène on note une ligne de base stable. On applique alors un champ électrique de 750 V/cm. On note immédiatement une déviation de la ligne de base due à un dégagement d'hydrogène. Nous nous sommes assuré que le pic ne provenait pas de l'eau qui pouvait éventuellement se dégager du polymère par simple dégazage. Pour cela, nous avons réglé le spectrographe sur le pic de l'eau, nous avons effectivement constaté une déviation provenant de l'eau mais sa pente est toujours pratiquement la même que l'on applique ou non le champ électrique. En nous plaçant sur le pic de l'oxygène nous avons vérifié qu'il ne se dégageait pas d'oxygène à l'autre électrode quand le champ électrique est appliqué. Il n'y a donc pas électrolyse de l'eau contenue dans le polymère. Enfin en nous plaçant sur le pic de l'hydrogène nous avons constaté que le dégagement s'arrête presque instantanément lorsque l'on supprime le champ appliqué; si on l'applique à nouveau, le dégagement a lieu aussitôt; si on le supprime il s'arrête et ainsi de suite. Il est à noter que si on applique un champ électrique plus fort le dégagement d'hydrogène devient plus important.

En conclusion, comme il n'y a pas électrolyse de l'eau on peut assurer que l'hydrogène provient bien du polymère lorsqu'on lui applique un champ électrique suffisamment élevé. Il est à noter que le dégagement d'hydrogène est d'autant plus important que le champ électrique appliqué est plus fort.

Ces résultats nous permettent donc d'assurer, comme prévus d'ailleurs par l'étude de ses propriétés électriques que la conductivité du polysulfonimide est du type protonique; les porteurs de charge étant les protons et les "trous de protons".

Le dégagement d'hydrogène à la cathode a été utilisé par KING et MEDLEY (72) et B. ROSENBERG (85)(88)(89) pour prouver le mécanisme de conductivité protonique de certaines protéines humides.

Dans un autre domaine MURPHY (90 à 93) démontre que la

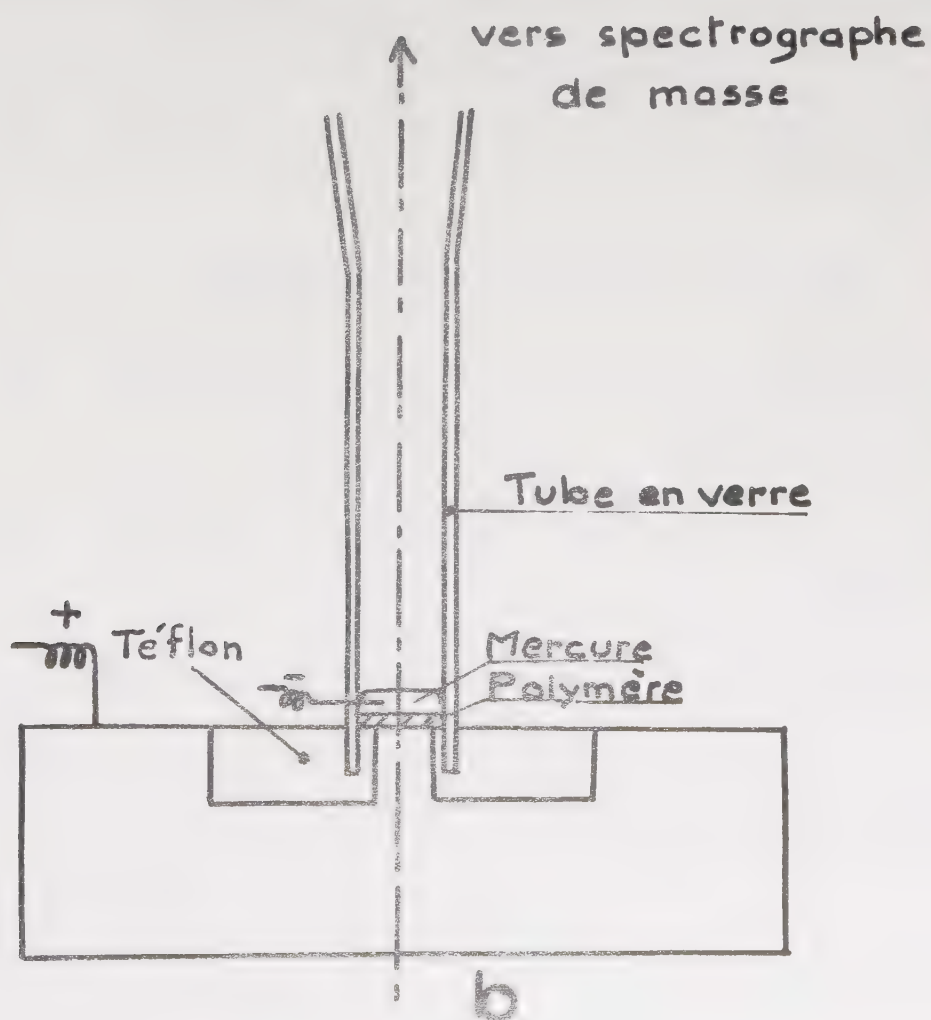
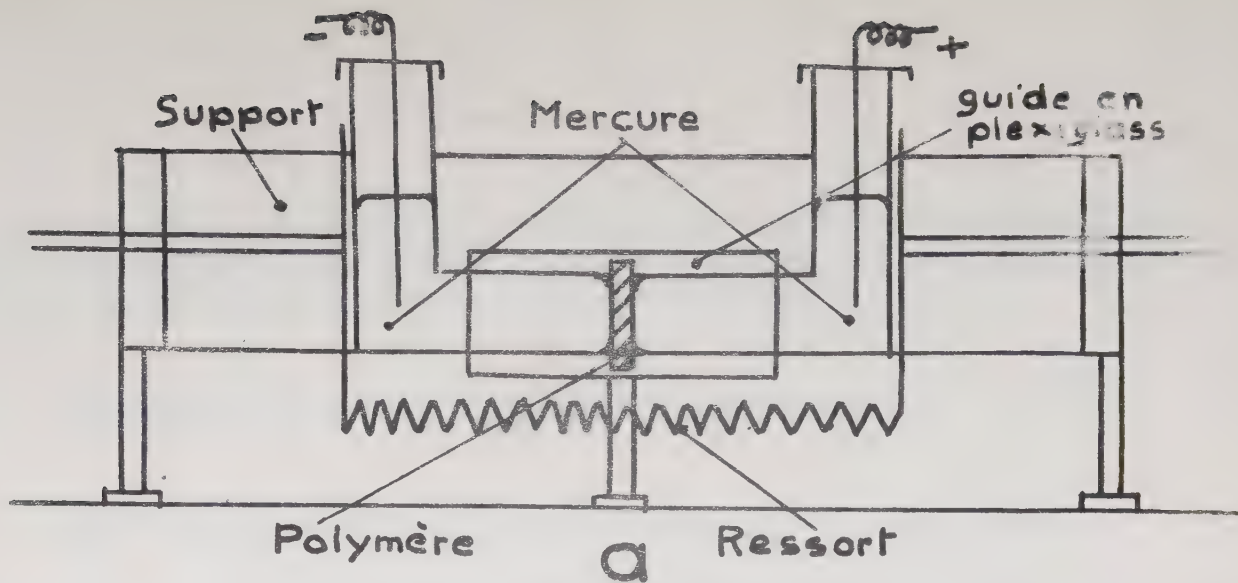


FIGURE 30 - Schémas des cellules

conductivité de la cellulose est protonique car il y a un dégagement d'hydrogène à la cathode. Il est à noter que pour ce polymère il se dégage également un mélange d'oxyde de carbone et de gaz carbonique à l'anode.

II - DISCUSSION D'UN MECANISME DE CONDUCTION

A - Théorie de la conductivité des substances macromoléculaires

Actuellement il n'existe pas d'interprétation faisant l'unanimité de tous les chercheurs. Trois théories subsistent concurremment, deux concernent la conductivité d'origine ionique : la théorie des chemins aqueux conducteurs segmentés et la théorie plus récente de la dissociation des ions d'impuretés, l'autre concerne la conductivité électronique; elle est inspirée de la théorie des bandes de la physique des solides cristallins.

Nous ne citerons rapidement ici que les deux premières théories qui s'appliquent à une conductivité d'origine ionique ce qui est le cas du polysulfonimide.

1) Théorie des chemins aqueux conducteurs et segmentés

Initialement elle a été élaborée par MURPHY et WALKER en 1928 (80) qui, pour expliquer l'influence de l'absorption de l'eau sur la conductivité de la cellulose, développèrent l'idée émise par EVERSHED (94) selon laquelle le courant électrique est transporté par des ions qui migrent le long des chemins conducteurs formés de chaînes de molécules d'eau, de sections variables ; ces chaînes servent ainsi de ponts conducteurs continus entre les deux électrodes. La conductivité du matériau est donc réglée par la conductivité de ces chemins conducteurs, elle même déterminée par la valeur des sections les plus petites ou étranglements. Toujours d'après ces auteurs, l'apport de nouvelles molécules d'eau augmente la valeur des petites sections, augmentation d'autant plus grande relativement que la valeur initiale de celles-ci est plus faible. La structure du matériau impose la valeur minimale de ces sections. MARSH et EARP (50) s'appuyant sur les résultats de SPEAKMAN (95) montrent que les variations de la valeur des sections des chemins conducteurs ne sont pas suffisantes pour expliquer la variation de la conductivité en fonction de l'humidité; ils suggèrent que la conductivité est déterminée par le nombre d'étranglements des chemins de conduction ce qui est bien en accord avec les résultats de FISHERS (96) et HEDGES (97) sur l'absorption de l'eau par la kératine de la soie ; SULLIVAN (98) et plus tard HEARLES (78) confirmèrent cette hypothèse.

2) Théorie de la dissociation des ions

KING et MEDLEY (72) après s'être assurés que la présence d'ions augmentait la conductivité de certaines protéines ont conclu que celle-ci était d'origine ionique. Ils supposèrent qu'elle est proportionnelle à la concentration des ions libres présents provenant de la dissociation des impuretés suivant la réaction :



Si α désigne le coefficient de dissociation, la conductivité due aux ions étant proportionnelle à α ses variations sont décrites correctement par la variation de α si la mobilité des ions varie peu avec la température. Les auteurs en utilisant les diverses données expérimentales ont retrouvé un accord quantitatif entre leurs résultats expérimentaux, ceux de BAGGER et YAGER (64) et ceux issus de la théorie. Plus récemment, GBS. TAYLOR (99) a interprété par cette théorie ses résultats obtenus sur le cytochrome C.

B - Exemples de mécanisme de conductivité

Nous allons donner deux exemples du mécanisme de conductivité décrits dans la littérature pour la cellulose et pour certains polyamides synthétiques.

1) Conduction ionique de la cellulose

MURPHY (90) a constaté que s'il applique un champ électrique de $3 \cdot 10^5$ V/cm à de la cellulose séchée à 160°C, il apparaît de l'hydrogène à la cathode et un mélange d'oxyde de carbone et de gaz carbonique à l'anode; à partir de ces résultats et par comparaison avec le mécanisme de conduction dans la glace et le phosphate monoammonique dans lesquels l'énergie d'activation est du même ordre de grandeur que pour la cellulose sèche (92), MURPHY, en s'appuyant sur ses travaux antérieurs (93-93), donne le mécanisme de conduction suivant (91) :

La cellulose est formée d'unités cellobiose qui contiennent des groupements HCOH répartis à intervalles réguliers. Un proton passe du groupement HCOH à une unité semblable sur une chaîne adjacente, engendrant la forme HCOH_2^+ et laissant le complément HCO^- dans la chaîne de laquelle il est issu. Ce proton va à la cathode et capte un électron pour donner de l'hydrogène alors que l'unité de cellobiose contenant le "trou de

proton¹¹ perd un électron à l'anode pour donner une molécule instable qui se dissocie en oxyde de carbone et gaz carbonique. Les produits dégagés sont les mêmes que ceux obtenus par dégradation thermique de la cellulose (93).

2) Conduction ionique de quelques polyamides synthétiques

ELEY et SPIVEY (48) trouvent deux énergies d'activation E_1 et E_2 selon la gamme de température à laquelle ils se placent. Ils appellent T la température correspondant à la modification de l'énergie d'activation. Ils considèrent deux cas :

- Lorsque la température est inférieure à T , l'énergie d'activation est E_1 (on a $E_1 > E_2$), d'après ces auteurs il y a cassure de 8 à 14 liaisons hydrogène selon les polyamides examinés et rotation d'un segment de la chaîne ce qui a pour but d'amener le proton sur la chaîne adjacente, et ainsi de suite.

- Lorsque la température est supérieure à T (énergie d'activation E_2) ces auteurs pensent que les protons apparaissent par un procédé de self dissociation d'un groupe amide. On aurait :



C - Discussion d'un mécanisme de conductivité dans le cas du polysulfonimide.

ROSENBERG (85)(88)(89) montre que lorsqu'on applique un champ électrique à un échantillon d'hémoglobine contenant 30 % d'eau tritiée absorbée, il se dégage de l'hydrogène tritié à la cathode. Auparavant KING et MEDLEY (72) avaient montré sur la kératine humide qu'il ne se dégage pas d'oxygène à l'anode.

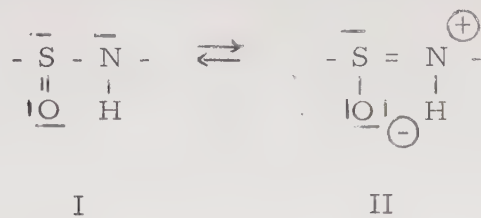
Ces résultats prouvent que l'hydrogène dégagé provient au moins en partie de l'eau absorbée sur la protéine et qu'il faut donc tenir compte de sa présence dans la recherche éventuelle d'un mécanisme de conduction, ce qui est aussi justifié par l'influence considérable de l'eau sur les propriétés électrique de ces produits.

Nous avons montré le rôle essentiel joué par l'eau sur le comportement électrique du polysulfonimide. Nous allons discuter un

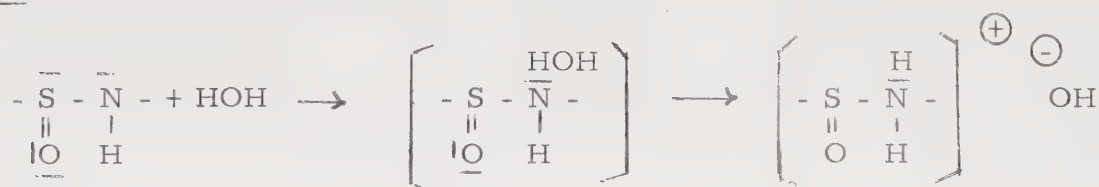
mécanisme de conduction possible faisant intervenir la présence d'eau dans le polymère.

1) Hypothèse d'un mécanisme de conductivité

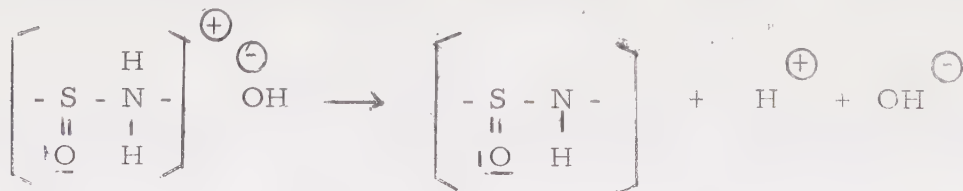
Nous avons vu que le polysulfinimide peut exister sous les deux formes tautomères suivantes :



L'absorption d'eau sur le polymère peut s'écrire avec la forme I, suivant le schéma :

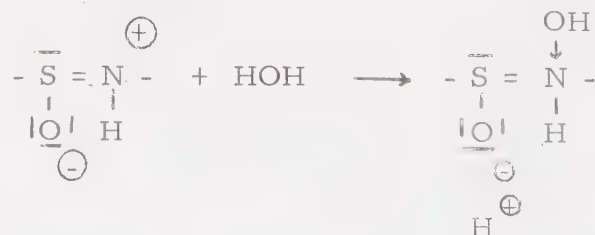


Sous l'action du champ électrique appliqué le proton et le groupement hydroxyle peuvent migrer. On a alors :

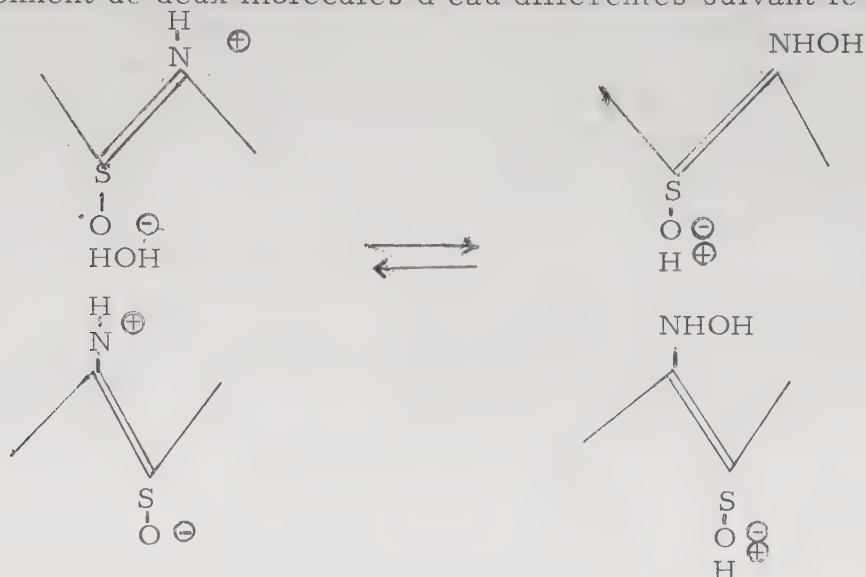


S'il n'y a pas recombinaison de l'eau, le proton va à la cathode et le groupement hydroxyle à l'anode.

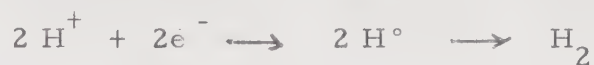
La deuxième forme II peut donner en présence d'eau les réactions schématisées suivantes :



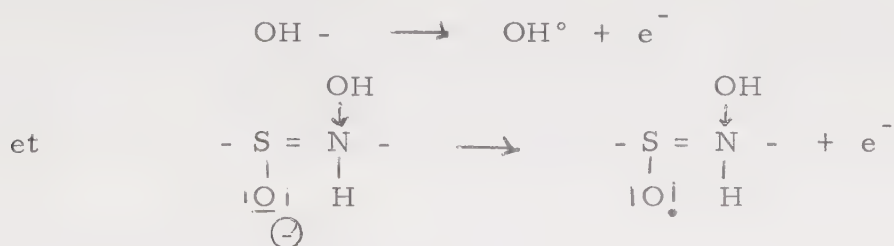
Vraisemblablement, l'hydrogène et le groupement hydroxyle proviennent de deux molécules d'eau différentes suivant le mécanisme :



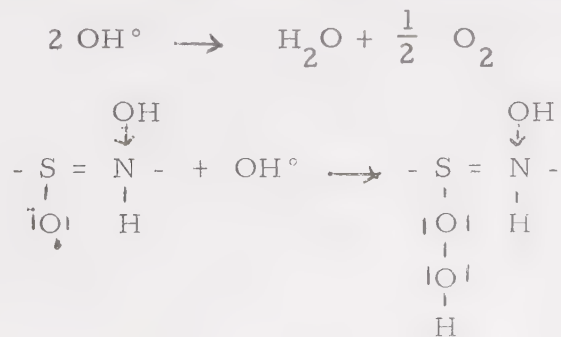
Les protons des deux formes I et II précédentes vont à la cathode et prennent un électron pour donner de l'hydrogène :

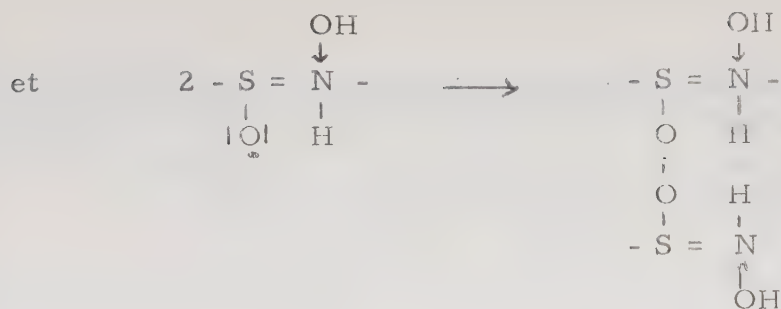


Le groupement hydroxyle et le contre-ion macromoléculaire perdent un électron :



Les réactions possibles de recombinaison sont alors les suivantes :





2) Discussion du mécanisme de conduction

Comme nous n'avons pas décelé en spectrographie de masse, la présence d'oxygène ni d'eau (sauf l'eau de dégazage de l'échantillon) il n'y a pas formation de groupement OH^- . En effet les radicaux $\text{OH}^\bullet$ se recombinaient plus facilement entre eux, pour donner de l'oxygène et de l'eau, plutôt qu'avec un macro radical.

La forme I ne contribue donc pas au mécanisme de conductivité ; seule la forme II intervient de façon notable sur ce mécanisme.

Nous avons essayé de mettre en évidence la formation de macroradicaux par résonance paramagnétique électronique: le polymère contenu dans un tube de quartz est coincé entre deux cylindres de mercure servant d'électrodes. Le tube est placé dans la cavité de l'appareil et la mesure est effectuée après avoir appliqué un champ électrique de 1 000 V/cm sur la pastille du polymère. Nous n'avons pas pu détecter la présence de radicaux à la température ambiante. Une expérience menée à basse température pour figer les radicaux éventuellement formés ne nous a pas donné non plus de résultats. La température minimale n'a pas pu être portée en dessous de -30°C . En effet, à très basse température, la résistance de l'échantillon devient très importante et le courant qui le traverse trop faible pour former suffisamment d'hydrogène.

L'échec de cette expérience, peut provenir du fait que les radicaux formés sont très peu nombreux, en effet la pastille de polymère utilisé doit avoir une faible section pour que le tube laboratoire RPE utilisé puisse entrer dans la cavité de l'appareil. De ce fait sa résistance est 10 à 100 fois plus importante que la résistance de l'échantillon utilisé en spectrographie de masse. Il se peut aussi que la durée de vie de tels radicaux soit trop faible pour que ceux-ci soient visibles en RPE.

Toutefois il y a de fortes présomptions pour que l'hypothèse de conduction donnée précédemment et qui explique assez bien les phénomènes observés, soit tout au moins en partie exacte; en effet, elle conduit par recombinaison des radicaux formés à une réticulation du polymère.

Une pastille de polysulfinimide placée sous un champ électrique de 1 000 V/cm pendant une semaine sous air humide, accuse une augmentation de poids de 12 % environ (due aux groupements hydroxyles de l'eau qui restent fixés dans la chaîne du polymère) et certaines parties de cette pastille changent d'aspect, deviennent plus sombres et sont insolubles dans le diméthylsulfoxyde . De plus, leur spectre infrarouge ne contient plus de bande $S = O$ alors que la bande $N-H$ subsiste. Nous pensons que ceci correspond effectivement à une réticulation du polymère comme le veut le mécanisme de conduction envisagé.

Ce mécanisme explique aussi assez bien la conduction protonique du polysulfinimide ainsi que l'absence d'oxygène à l'anode lorsqu'on applique un champ électrique suffisamment important à une pastille de polymère.

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé d'étudier plus spécialement, les relations entre les propriétés électriques d'un polymère semi-conducteur, à savoir le polysulfinimide, et les mécanismes élémentaires qui produisent ou qui conditionnent ces propriétés.

Le polysulfinimide (SONH_n) a été signalé par différents auteurs (21)(22)(23) mais a été peu étudié en tant que polymère. Nous l'avons préparé selon la méthode indiquée par P. W. SCHENK (21) : le monomère, obtenu par réaction stoechiométrique de l'ammoniac et du chlorure de thionyle en phase gazeuse, est condensé dans un piège refroidi à l'azote liquide. Sa polymérisation s'amorce lors du réchauffement dès -60°C . Le sulfinimide, qui est un solide blanc à -196°C , fond en donnant un liquide rouge puis, se transforme progressivement en un solide orangé que nous avons identifié comme étant une forme tétramère. Celle-ci se modifie ensuite, sous l'influence de la température et de radiations ultraviolettes, en un solide jaune, d'aspect fibreux, qui est le polymère.

Ce mode de préparation présente l'avantage de ne pas introduire dans le polymère d'éléments étrangers, ce qui est important pour le but que nous poursuivons. De plus, la masse moléculaire reste sensiblement constante d'une préparation à l'autre, sans autre précaution particulière.

Le polysulfinimide se décompose sans fusion franche vers 115°C en présence d'air. Il est hygroscopique et devient déliquescent lorsque le pourcentage d'eau absorbée dépasse 20 % en poids.

Sa masse moléculaire déterminée par tonométrie est de l'ordre de 1 800 - 2 000. Sa viscosité intrinsèque dans le diméthylsulfoxyde, est égale à $11 \text{ cm}^3/\text{g}$. Il est soluble dans l'eau où il s'hydrolyse totalement et insoluble dans la plupart des solvants usuels, sauf ceux des polyamides (acide formique, phénol en solution saturée, diméthylsulfoxyde....) qui le solubilisent à froid, en faible quantité. Ceci laisse prévoir l'existence de liaisons hydrogène entre les motifs SONH , ce qui est confirmé par la présence d'une bande importante à $3\,150 \text{ cm}^{-1}$ dans son spectre infra-rouge.

Les propriétés électriques étudiées sont la résistivité ρ en courant alternatif et continu, et les parties réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r de la permittivité relative complexe.

Au cours de cette étude, une première difficulté surgit, fait que le polymère se décompose sans fondre et que ses solutions s'évaporent sans donner un film résistant. Les éprouvettes de mesure sont donc

préparées par pastillage dans une cellule de Kopf, sous une pression de 500 kg/cm². Il a été vérifié que dans ces conditions le fluage est suffisant pour assurer l'homogénéité de l'échantillon et, que les résultats ne dépendent plus de la pression appliquée lors de la mise en forme, lorsque celle-ci dépasse 400 kg/cm². Les éprouvettes sont séchées sous un vide de 10⁻⁵ torr pendant un temps suffisant pour que les mesures électriques soient reproductibles.

La variation de la résistivité ρ , à la fréquence de 1 kHz, en fonction de la température, dans un domaine compris entre 25°C et 75°C, obéit à la relation :

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{E_a}{kT}}$$

caractérisant les semi-conducteurs, dans laquelle l'énergie d'activation $E_a = 0,52$ eV et la résistivité à température infinie $\rho_0 = 1,2 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. L'effet Seebeck indique qu'il s'agit d'un semi-conducteur de type p. Le coefficient Seebeck est de 1 mV/degré à 70°C.

Les mesures électriques en courant alternatif sont effectuées dans un domaine de fréquence compris entre 100 Hz et 5 MHz. Les variations de ρ , ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence, à température ambiante, sont convenablement représentées par les relations :

- $\rho = Bf^{-0,25}$, quand la fréquence f passe de 10² Hz à 10⁵ Hz ($B = 4,4 \cdot 10^7$)

- $\epsilon'_r = Af^{-0,50}$, lorsque f est comprise entre 10² Hz et 2 10⁴ Hz ($A = 3,8 \cdot 10^3$).

- $\epsilon''_r = Cf^{-0,75}$, quand f croît de 10² à 5 10⁵ Hz ($C = 4,1 \cdot 10^4$)

Cette dernière courbe ne présente pas de maximum dans tout le domaine de fréquence exploré, il n'y a donc pas de relaxation diélectrique du polymère. Enfin dans ce même domaine ϵ''_r est une fonction linéaire de ϵ'_r .

Ces résultats suggèrent la possibilité d'un mécanisme de conduction ionique et sont en bon accord avec les interprétations théoriques données de ce mécanisme par différents auteurs (83)(84).

Les mesures effectuées en courant continu, dans des conditions identiques, montrent que la résistivité varie au cours du temps, à partir de l'instant où l'on applique le champ électrique, pour se stabiliser

à un palier. Si l'on supprime le champ, il apparaît un courant de décharge, de sens opposé au courant de charge. D'autre part la résistivité maximale décroît lorsque le champ électrique appliqué croît. Ces résultats sont bien en accord avec ceux obtenus en courant alternatif pour étayer l'hypothèse d'un mécanisme de conduction ionique.

Si l'on refait les mesures sur un échantillon maintenu dans un état hygroscopique donné, on constate que les courbes représentatives de ρ , ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence ont la même allure que précédemment. Toutefois, la résistivité a considérablement diminué (environ d'un facteur mille pour un échantillon contenant 19 % d'eau en poids). Si l'on sèche le produit hydraté dans les mêmes conditions que précédemment on retrouve la valeur initiale de la résistivité.

L'influence considérable de la teneur en eau sur les propriétés électriques du polysulfonimide suggère que les ions de conduction sont essentiellement des protons, provenant de la dissociation des espèces acides-bases contenues dans le matériau constitué par l'ensemble des macromolécules de polymère et des molécules d'eau.

Cette hypothèse a reçu une confirmation en soumettant à l'électrolyse, sous l'action d'un champ électrique suffisamment élevé, une pastille de polymère. Il n'y a pas de dégagement de gaz à l'anode et le gaz dégagé à la cathode a été identifié par spectrométrie de masse comme étant de l'hydrogène.

Ceci est particulièrement intéressant en raison de la similitude qui existe entre la fonction SONH et la fonction CONH, ce qui permet, par analogie, d'interpréter des résultats plus fragmentaires sur les polyamides, les polypeptides et protéines (13 à 20) où les phénomènes sont par ailleurs plus difficiles à mettre en évidence. Le mécanisme que nous avons proposé reliant la structure du polysulfonimide à ses propriétés électriques et, qui explique assez bien le rôle joué par l'eau sur la valeur de ces propriétés, montre la fixation irréversible du groupement hydroxyle sur le polymère placé sous un champ électrique. Ce résultat ouvre des possibilités intéressantes d'un point de vue pratique et risque de modifier nos conceptions sur la manière dont l'eau se trouve liée à ces polymères, ce qui peut revêtir une importance toute particulière, notamment dans le cas des protéines. D'ores et déjà, nous essayons d'établir, par quelques expériences simples, un parallélisme entre le polysulfonimide et la polypeptide la plus simple à savoir la polyglycine.

ADDITIF

- Calcul théorique de R. GOFFAUX

Variation de la partie réelle ϵ'_r de la permittivité relative complexe en fonction de la fréquence.

R. GOFFAUX (83) a fait le calcul théorique de la variation de la susceptance S en fonction de la fréquence dans le cas d'une migration ionique.

Il décrit le déplacement des charges dans un champ périodique par une admittance comprenant une conductance G et une susceptance S branchées en parallèle.

Il fait les hypothèses simplificatrices suivantes :

- la distribution du potentiel dans les barrières superficielles est régie par les ions les moins mobiles (densité N_1).
- le courant ionique est dû aux ions les plus mobiles (densité N_2).

En appliquant les équations de Poisson, de conservation des charges et de continuité de courant il obtient un système d'équations dont la solution donne la dynamique $\frac{\partial N_2}{\partial t}$ des ions mobiles qui est linéaire en N_2 .

En faisant alors l'hypothèse que les ions mobiles sont en équilibre avec le champ électrique appliqué, la variation de la susceptance S en fonction de la fréquence est donnée par la relation :

$$\frac{S}{G_0} = \left\{ \frac{1}{2} \left[(1 + \omega^2 A^{-2})^{1/2} - 1 \right] \right\}^{1/2}$$

dans laquelle ω est la pulsation de la fréquence.

G_0 et A des constantes faisant intervenir la densité d'ions les moins mobiles N_1 .

Dans le domaine des basses et hautes fréquences on a

$$\omega A^{-1} \gg 1$$

On peut donc écrire :

$$\frac{S}{G_C} = \left(\frac{1}{2} \omega A^{-1} \right)^{1/2}$$

Comme ξ'_r est proportionnelle à $\frac{S}{\omega}$ sa variation en fonction de la fréquence f suit une loi de la forme $Af^{-0,5}$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - H.A. POHL et E.H. ENGELHARDT, J. Chem. Phys., 66, 1962, p. 2 085.
- 2 - J.P. ROTH, P. REMPP et J. PARROD, Symposium UIPAC, Paris, 1963.
- 3 - A.I. MAKLA KOV, L.I. MAKLA KOV, G.G. SHAMKINA, V. INIKITINA et V.M. BEZZUBOV, Vysokomol Soedineniya, 8, 1966, p. 1 007.
- 4 - B.A. BOLTO, D.E. WEISS and D. WILLIS, Aust ra. J. Chem., 18, 1965, p. 487.
- 5 - R. ROSEN et H.A. POHL, J. Polymer. Sci. Part A₁ Polymer Chem., 4, 1966, p. 1 135.
- 6 - H.A. POHL, C.G. GOGOS et C. CAPPAS, J. Polymer Sci., Part A₁ Polymer Chem, 6, 1963, p. 2 207 .
- 7 - TOPTCHIEV, GEIDERIX, DAVIDOV, KARGIN, KRENTSEL, KOUSTIANOV, TCH et POLAK, Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R., 128, 1959, p. 312.
- 8 - WINSLOW, PAPE et MATTREYEK, J. Polymer Sci., 16, 1955, p. 101.
- 9 - S.M. ATLAS, M. BECKER et H.F. MARK, S. P. E. Transactions, 1961 p. 169.
- 10 - A.A. BERLINE, N.G. MALVEEVA, Comb. macromolécul., I, 1959, p. 1 643 .
- 11 - VARTANYAN, Zh. fiz. Khim., 22, 1948, p. 769.
- 12 - ELEY, Nature , 162, 1948, p. 819.
- 13 - M.G. EVANS et J. GERGELY, Biochim., biophys. Acta., 3, 1949, p. 188.
- 14 - N. RIEHL, Kolloid Z, 151, 1957, p. 66.
- 15 - N. RIEHL, Naturwissenschaften, 43, 1956, p. 145.
- 16 - M.H. CARDEW et D.D. ELEY, Discuss. Faraday Soc., 27, 1959, p. 115.
- 17 - L.H. REYERSON et W.S. HNOJEWYJ, J. Phys. Chem., 64, 1960, p. 811.
- 18 - B. ROSENBERG, Nature, 193, 1962, p. 364.
- 19 - B. ROSENBERG, J. Chem. Phys., 36, 1962, p. 816.
- 20 - G. KING et J.A. MEDLEY, J. Colloid Sci., 4, 1949, p. 9 .
- 21 - P.W. SCHENK, Ber., 9, 1942, p. 75 .
- 22 - M. BECKE-GOEHRING, R. SCHWARZ et W. SPIESS, Z. anorg . allg. Chem., 293, 1957, p. 294.

- 23 - M. GOEHRING et J. MESSNER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 268, 1952, p. 47.
- 24 - E. FLUCK et M. BECKE-GOEHRING, *Z. anorg. allg. Chem.*, 292, 1957, p. 229.
- 25 - H. RICHERT, *Z. anorg. allg. Chem.*, 309, 1961, p. 171.
- 26 - A. D. CROSS, *Introduction to practical infra red spectroscopy*, Butterworths Londres.
- 27 - A. V. HILL, *Proc. Roy Soc.*, série A. 127, 1930, p. 9.
- 28 - E. J. BALDES, *J. Sci. Instr.*, II, 1934, p. 223.
- 29 - A. P. BRADY, H. HUFF et J. W. MC BAIN, *J. Phys. and Coll. Chem.*, 55, 1951, p. 304.
- 30 - R. J. MUELLER et J. Y. STOLTEN, *Anal. Chem.*, 7, 1953, p. 1103.
- 31 - J. J. NEUMAYER, *Anal. Chim. Acta.*, 20, 1959, p. 519.
- 32 - W. I. NIGUCHI, M. A. SCHWARTZ, E. G. RIPPIE et T. HIGUCHI, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 996.
- 33 - W. G. MAC MILLAN et J. E. MEYER, *J. Chem. Phys.*, 13, 1945, p. 276.
- 34 - G. VALLET, Thèse Strasbourg, 1952.
- 35 - J. P. PETERS et D. D. VAN SLYKE : *Quantitative Chemical Chemistry*. Vol. II (Méthods) p. 385 Baltimore, Williams et Wilkins Co, 1932.
- 36 - D. G. DOHERTY et C. L. OGG, *Ind. Engng Chem, Analytical Edition.*, 15, 1943, p. 751.
- 37 - B. PULMANN et A. PULMANN, *Quantum Biochemistry*, Interscience.
- 38 - ELEY, *Research*, 12, 1959, p. 293.
- 39 - RIEHL, *Zh. fiz. Khim.*, 6, 1955, p. 959.
- 40 - INOKUCHI, *Bull. chem. Soc. Jap.* 24, 1951, p. 222.
- 41 - INOKUCHI, *Bull. chem. Soc. Jap.* 25, 1952, p. 28.
- 42 - P. DOUZOU, J. M. THUILLIER, *J. Chim. phys.*, 57, 1960, p. 96.
- 43 - D. D. ELEY et M. H. CARDEW, *Discuss. Faraday Soc.*, 27, 1959, p. 115.
- 44 - D. D. ELEY et D. I. SPIVEY, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 1432.
- 45 - R. J. MUNICK, *J. Appl. Physics.*, 27(10), 1956, p. 1114.
- 46 - R. LACOSTE, *C. R. Acad. Sci.*, 243, p. 1609.

- 47 - R. M. FUOSS, J. amer. chem. Soc., 63, 1941, p. 378.
- 48 - D. D. ELEY et D. I. SPIVEY; Trans. Faraday Soc., 57, 1961, p. 2280.
- 49 - F. P. SLATER, Proc. Roy. Soc., 9 613, 1924, p. 181.
- 50 - M. C. MARSH, K. EARP, Trans. Faraday Soc., 29, 1933, p. 173.
- 51 - A. F. KEGGIN, G. MARRIS, A. M. YUILL, J. Text. Inst., 40, 1949,
p. T 702.
- 52 - J. W. S. HEARLES et E. H. JONES, J. Text. Inst., 40, 1949, p. T 311.
- 53 - A. A. NEWS, Electrical Communications, 13, 1935, p. 359.
- 54 - A. COUGET et R. LACOSTE, C. R. Acad. Sci., 254, 1962, p. 1 750.
- 55 - R. GOFFAUX, Revue générale de l'électricité, 73, 1964, p. 511.
- 56 - L. T. YU, J. Phys., 24, 1963, p. 677.
- 57 - D. BLANC, E. FORT, R. LACOSTE et J. LAGASSE, C. R. Acad. Sci.,
248, 1959, p. 2 984.
- 58 - L. T. YU, J. PETIT, M. JOZEFOWICZ, G. BELORGEY et R. BUVET,
C. R. Acad. Sci., 260, 1965, p. 5 026.
- 59 - M. F. COMBAREL, G. BELORGEY, M. JOZEFOWICZ, L. T. YU et
R. BUVET, C. R. Acad. Sci., 262, 1966, p. 459.
- 60 - D. BLANC, E. FORT, E. LACOSTE et J. LAGASSE, C. R. Acad. Sci.,
248, 1959, p. 2 984.
- 61 - R. GOFFAUX, Revue Générale de l'électricité, 73, 1964, p. 281.
- 62 - R. GOFFAUX, Revue Générale de l'électricité, 73, 1964, p. 431.
- 63 - Mc CALL et E. W. ANDERSON, J. Chem. Phys., 32, 1960, p. 237.
- 64 - W. O. BAKER et W. A. YAGER, J. amer. chem. Soc., 64, 1942, p. 2 171.
- 65 - D. D. ELEY, G. D. PARFILL, M. J. PERRY et D. H. TSYSUM, Trans.
Faraday. Soc., 49, 1953, p. 79.
- 66 - D. D. ELEY, H. INOKUCHI et H. R. WILLIS, Discuss. Faraday. Soc.,
29, 1959, p. 54.
- 67 - M. M. LABES, R. SEHO et M. BOSE, J. chem. Phys., 33, 1960, p. 868.
- 68 - D. M. J. COMPTON et T. C. J. EADDINGTON, J. chem. Phys., 25,
1956, p. 1 075.
- 69 - M. HANSS, P. DOUZON et C. SADRON, J. Polymer Sci., Part. C, 4,
1963, p. 1 429.

- 70 - R. LACOSTE, Thèse Toulouse; 1959.
- 71 - R.J. MUNICK, J. Appl. Physics, 28, 1957, p. 1 302.
- 72 - G. KING et J.A. MEDLEY, J. Colloid. Sci., 4, 1949, p. I.
- 73 - C.D. NIVEN, Trans. Faraday. Soc., 54, 1958, p. 441.
- 74 - CURTIS, Bur. Stand. Bull., 2, 1914, p. 359.
- 75 - J.H. KALLWEIT, Kunststoffe., 47, 1957, p. 651.
- 76 - H. MAHLO, Melliand Textilber., 22, 1941, p. 609;
- 77 - A.A. NEWS, Text. fr. Manchr., 63, 1937, p. 199.
- 78 - J.W.S. HEARLES, J. Text. Inst., 44, 1953, p. T 117.
- 79 - S. BAXTER, Trans. Faraday Soc., 39, 1943, p. 207.
- 80 - E.J. MURPHY et A.C. WALKER, J. Phys. Chem., 32, 1928, p. 1 761.
- 81 - V.A. JOHNSON et K. LARK-HOROWITZ, Phys. Rev., 92, 1953, p. 226.
- 82 - B.M. ARGHIROPOULOS, Thèse Lyon, 1962.
- 83 - R. GOFFAUX, Propriétés électriques superficielles des diélectriques solides. Ac. Roy. Belg. Mémoires Tome XXXVI fasc. 5, 1965.
- 84 - M. HANSS, Thèse Paris, 1965.
- 85 - B. ROSENBERG, Biopolymers, Symp. n° I, 1964, p. 453.
- 86 - L.K.H. VAN BEEK, Physica., 29 1963, p. 1323.
- 87 - L.K.H. VAN BEEK, Physica., 30, 1964, p. 1 682.
- 88 - B. ROSENBERG, Phys. Process. Radiations Biol Roc. Intern. Symp. Mich. State Univ., 1963, p. 111.
- 89 - B. ROSENBERG, Phys. Process. Radiations Biol Roc. Intern. Symp. Mich. State Univ., Discussion, 124, 1964, p. 6.
- 90 - E.J. MURPHY, J. phys. Chem. Solids, 16, 1960, p. 115.
- 91 - E.J. MURPHY, J. polymer Sci., 58, 1962, p. 649.
- 92 - E.J. MURPHY, Canad. J. Phys., 41, 1963, p. 1 022.
- 93 - E.J. MURPHY, Ann. New-York Acad. Sci., 118, 1965, p. 725.
- 94 - S. EVERSLED, J. Instr. Elect. Ingrs., 52, 1913, p. 51.
- 95 - SPEKMAN, J. Soc. Chem. Ind., 49, 1930, p. 209 T.
- 96 - E.A. FISHER, Proc. Roy. Soc., 103 A, 1923, p. 139.

- 97 - HEDGES, Trans. Faraday Soc., 22, 1926, p. 178.
- 98 - O. SULLIVAN, J. text. Inst., 38, 1947, p. 271 T.
- 99 - C.P.S. TAYLOR, Nature, 189, 1961, p. 388.

OUVRAGES GENERAUX SUR LES SEMI-CONDUCTEURS
ET LES ISOLANTS

- N. B. HANNAY, *Semi-Conductors*, Reinhold.
- C. G. KUPER et G. D. WHITFIELD, *Polarons and excitons*, Oliver and Boyd.
- OKAMOTO et BRENNER, *Organic semi-conductors*, Reinhold.
- BROPHY et BUTTREY, *Organic semi-conductors*, Mac Millan.
- BRIEGLEB, *Elektronen - Donator - acceptor Komplexe*, Springer - Verlag, Berlin.
- SHOCKLEY, *Electrons and holes in semi-conductors*, Van Nostrand.
- H. FROHLICH, *Theory of dielectrics*, Oxford London.
- C. J. F. BOTTCHE, *Theory of electric polarisation*, Elsevier.
- J. BARRIOL, *Les moments dipolaires*, Gauthier-Villars, Paris.
- P. DEBYE, *Polar molecules*, Dover Publications.
- BIRKS et HART, *Progress in dielectrics*, Heywood.

TABLE DES MATIERES

Pages

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PREMIERE PARTIE</u> · ETUDE GENERALE DU POLYMERE	
<u>Chap. I - PREPARATION DU POLYSULFINIMIDE</u>	7
1) OBTENTION DU MONOMERE: SULFINIMIDE.....	7
11) OBTENTION DU POLYMERE: POLYSULFINIMIDE	8
1/ Description de l'appareillage	10
2/ Fonctionnement	10
111) MECANISME DE POLYMERISATION.....	14
<u>Chap. II - CARACTERISATION DU POLYSULFINIMIDE</u>	19
1) ANALYSE ELEMENTAIRE, SPECTROSCOPIE	19
11) DETERMINATION DE LA MASSE MOLECULAIRE	
1/ Tonométrie	19
- Principe, appareillage utilisé	19
- Fonctionnement	23
- Résultats obtenus	23
2/ Viscosité.....	27
3/ Dosage d'azote, groupements terminaux	28
<u>Chap. III - PROPRIETES PHYSIQUES DU POLYSULFINIMIDE</u>	33
1) FUSION, SOLUBILITE	33
11) HYGROSCOPICITE	33
1/ Etude de l'hygroscopticité à la thermobalance	33
2/ Méthode de Van Slyke	34
- Principe, appareillage	34
- Résultats obtenus	34
3/ Interprétation	39

DEUXIEME PARTIE

Pages

ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES

<u>Chap. 1</u> -	<u>GENERALITES SUR LES SEMI-CONDUCTEURS</u>	45
1)	DEFINITION, TYPE DE SEMI-CONDUCTEURS	45
11)	PARAMETRES DEFINISSANT LA SEMI-CONDUCTIVITE	46
111)	CAS DES COMPOSES MACROMOLECULAIRES.....	49
 <u>Chap. 11</u> -	 <u>MESURES ELECTRIQUES APPLIQUEES AU SEMI-CONDUCTEUR MACROMOLECULAIRE</u>	 53
1)	MESURE DE LA RESISTIVITE ET DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE	53
	A - Rappel théorique	53
	B - Technique de mesure	55
11)	METHODE DE DETERMINATION DU TYPE DE SEMI-CONDUCTEUR. NATURE ET SIGNE DES PORTEURS MAJORITAIRES	57
	1 - Effet Hall	57
	2 - Effet Seebeck	57
 <u>Chap. III</u> -	 <u>DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX</u>	 59
1)	EPROUVETTE DE MESURE	59
11)	CELLULES DE MESURE	59
111)	APPAREILLAGE UTILISE EN COURANT ALTERNATIF	63
IV)	APPAREILLAGE UTILISE EN COURANT CONTINU	65
 <u>Chap. IV</u> -	 <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX - INTERPRETATION.</u>	 67
1)	TYPE DE CONDUCTIVITE : PROPRIETES ELECTRIQUES DU POLYSULFINIMIDE SECHE SOUS VIDE...	67
	A - Etude des propriétés électriques en courant alternatif	67
	1/ Influence de la température	67
	2/ Influence de la fréquence	77
	3/ Interprétation	78

B - Etude des propriétés électriques en courant continu	87
1/ Résultats obtenus	87
2/ Interprétation	88
11) MECANISME DE CONDUCTIVITE, ROLE DE L'EAU	95
A - Résultats obtenus	95
1/ Etude des propriétés électriques en courant alternatif	95
2/ Etude des propriétés électriques en courant continu	107
B - Interprétation	108
<u>Chap. V - MISE EN EVIDENCE DES PROTONS. DISCUSSION D'UN MECANISME DE CONDUCTIVITE</u>	117
1) MISE EN EVIDENCE DES PROTONS	117
1/ Expérience préliminaire	117
2/ Caractérisation du gaz obtenu	117
11) DISCUSSION D'UN MECANISME DE CONDUCTION.	121
<u>CONCLUSION</u>	125
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	135

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

ABSORPTION ET EMISSION OPTIQUES DES ACIDES AMINES
AROMATIQUES ET DE LEURS COMBINAISONS POLYPEPTIDIQUES
ET PROTEINIQUES

Vu :

Les Membres du Jury,

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MM : M. PRETTRE
G. VALLET
J. PARROD
A. GUYOT

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 10 avril 1967

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

